

UNIVERSITÉ DE SHERBROOKE

Faculté de Génie

Département de Génie Civil

ÉLABORATION ET CARACTÉRISATION DE
BIOCOMPOSITES À BASE D'ACIDE POLYLACTIQUE ET
DE FIBRES DE LIN: COMPATIBILISATION
INTERFACIALE PAR DÉPÔT DE REVÊTEMENTS À BASE
D'ÉPOXY, DE DIOXYDE DE TITANE, DE LIGNINE OU
DE TANIN

Thèse de doctorat

Spécialité: Génie Civil

Marie BAYART

MEMBRES DU JURY

Pr Jérémie SOULESTIN

Examineur externe

Pr Kokou ADJALLÉ

Examineur

Pr Denis GROLEAU

Rapporteur

Pr Saïd ELKOUN

Codirecteur

Pr Mathieu ROBERT

Directeur

RÉSUMÉ

Ce projet visait à développer des matériaux alternatifs aux composites à matrices polymères pétrosourcées et renforts synthétiques, dont la production est généralement énergivore. La fin de vie ce type de matériaux est très problématique, car ils sont peu ou difficilement recyclables, en raison, entre autres, d'un tri sélectif et d'une séparation difficile, voire impossible, des différents constituants. Bien souvent, ces matériaux se retrouvent dans les sites d'incinération ou d'enfouissement.

Ainsi, un des objectifs de cette étude était de contribuer à l'avancement des connaissances dans l'élaboration et l'optimisation de biocomposites à matrices biosourcées et biorenforts tels que les fibres naturelles. En effet, ces biocomposites sont, à l'heure actuelle, considérés comme la meilleure alternative aux composites conventionnels. En outre, de nombreuses applications requièrent une amélioration significative des performances de la matrice, sans nécessairement avoir besoin d'atteindre les performances maximales. Dans ces conditions, les fibres naturelles courtes issues de la biomasse résiduelle ou non exploitée pourraient pleinement répondre aux exigences. Or, il s'avère que le Canada est le premier producteur mondial de graines de lin. Le plus souvent, après récupération des graines, les tiges, qui renferment une quantité importante de fibres courtes, sont brûlées ou laissées sur place. Or, dans le contexte des préoccupations environnementales, ces fibres courtes pourraient encore, en totalité ou en partie, être utilisées ou valorisées en tant que renforts dans des matériaux composites. Si celles-ci ne sont pas encore omniprésentes, c'est qu'elles présentent certains désavantages. En effet, l'adhésion matrice polymère/renforts est loin d'être optimale en raison du caractère hydrophile et polaire des fibres, alors que les matrices polymères sont généralement plus hydrophobes et relativement moins polaires. De plus, la résistance interfaciale fibres/matrice est souvent très faible et leur durabilité est problématique en raison de leur sensibilité à l'humidité. Ainsi, la compatibilisation fibres/matrice a fait et continue de faire l'objet de nombreuses études. À l'instar des fibres synthétiques, la compatibilisation par traitement de surface des fibres est considérée comme une avenue intéressante.

Généralement, le but des traitements est une diminution du caractère polaire des fibres ou une libération des sites réactifs présents à la surface des fibres pour y greffer des éléments chimiques compatibles avec la matrice polymère. Cependant, beaucoup de

traitements proposés sont, soit très compliqués et non envisageables à l'échelle industrielle, ou soit nécessitent l'utilisation de produits chimiques polluants.

Le but de cette étude était donc de développer des traitements de compatibilisation simples et écologiques de fibres de lin et d'élaborer des biocomposites à matrices biosourcées telles que le polyacide lactique (PLA). L'approche proposée repose sur le dépôt, à la surface des fibres de lin, d'une fine couche de compatibilisant à base d'époxy/nanosilice, de dioxyde de titane, de lignine Kraft ou de tanin, suivi de l'élaboration et de la caractérisation de composites PLA/fibres de lin modifiées. L'objectif principal était donc d'étudier l'effet de la présence de cette couche sur l'adhésion interfaciale, la cristallisation du PLA, les propriétés mécaniques, la résistance thermique et la durabilité.

Les résultats obtenus montrent que :

- le revêtement époxy/nanosilice conduit à une nette diminution de la polarité des fibres, une importante amélioration de l'adhésion interfaciale et une augmentation de la durabilité.
- le revêtement au dioxyde de titane couplé à une cristallisation contrôlée du PLA a permis d'atteindre des propriétés optimales sans détérioration des interfaces.
- l'utilisation de composés phénoliques biosourcés (i.e. lignine Kraft et tanin) comme compatibilisant conduit clairement à une amélioration de l'adhésion interfaciale, en particulier avec le tanin. Ce dernier semble avoir une meilleure affinité avec les fibres de lin et le PLA, grâce à ses nombreux groupements hydroxyl phénoliques. De plus, une amélioration des propriétés mécaniques et de la durabilité a été observée.

Mots clés : PLA, fibres de lin, PRF, revêtements, adhésion interfaciale

REMERCIEMENTS

Tout d'abord, je tiens à remercier les professeurs Mathieu Robert et Saïd Elkoun qui ont su m'accorder toute leur confiance et me laisser une grande liberté dans mon travail. Ils n'ont pas hésité à me confier des heures d'enseignement, ce qui m'a permis d'acquérir une bonne expérience pendant ces trois ans. Leur flexibilité m'a permis d'explorer mon sujet comme je l'entendais et leur expertise dans le domaine des composites et des polymères m'a beaucoup apporté.

Merci aux professeurs Jérémie Soulestin, Kokou Adjallé et Denis Groleau d'avoir accepté d'évaluer mon manuscrit de thèse et d'assister à ma soutenance.

Merci à Patrice Cousin pour toute l'aide qu'il m'a accordée au long de cette thèse, mais aussi pour ses précieux conseils de jardinage et nos nombreux dîners au 24 juin.

Un grand merci à Reza Foruzanmehr, pour toutes les informations et corrections que tu as apportées à mon travail et pour ta personnalité haute en couleur, toreili boholi !

Merci aux membres du CCM et plus particulièrement à Stéphane et Charles. J'aimais déjà bien le MEB avant, mais quand on peut jaser avec vous en même temps, c'est encore mieux !

Merci encore à Pascal Vuillaume pour l'aide précieuse qu'il m'a apportée dans la deuxième partie de mon étude et à Kokou Adjallé et Amadou Diop d'Innofibre/Université du Québec à Trois-Rivières, pour leur collaboration en ce qui a trait aux lignines et tanins utilisés.

Merci aux collègues qui sont devenus au fil du temps bien plus que ça. Premièrement, Flo, avec qui je partage mon premier article. C'est grâce à toi que cette thèse a si bien commencé et pas uniquement niveau boulot. Les quelques premières semaines qui ont suivi notre arrivée ont été épiques. L'appart' rue Galt Ouest ainsi que le Provigo s'en souviennent bien que mon pot de fleurs ne soit plus. Je me demande ce qu'il en est de la boîte d'épinards du Mont-Bellevue... Ces grands moments n'auraient pas été les mêmes sans Djé, avec qui j'ai beaucoup discuté, de tout et de vraiment n'importe quoi parfois. Les ch'tis vs. le niçois, ça résume pas mal les choses !

Lina, j'ai adoré passer des heures à discuter avec toi, et pas seulement du travail. Tu as toujours été là pour m'aider à relativiser quand je me laissais dépasser par les événements.

Ivanouchky, nos quelques jours de coloc ont été un véritable plaisir et ta soutenance de thèse, ou plutôt, ton après-soutenance, restera à jamais gravée dans ma mémoire.

Merci à Amélie, mon binôme de karaoké, qui m'a toujours tenue au courant des actualités géopolitiques ou pas...☺

Steven & Rebecca, on a passé de grands moments avec vous, que ce soit à Granby ou à SFXB. Vous nous avez tout de suite intégrés à votre gang et on a eu du fun en masse !

Grégoire et Julien, hé mercé ! On ne félicitera jamais assez de vous avoir choisis comme stagiaires. Je n'oublierai jamais les soirées au petit château ni vos récits épiques de voyages, chargés en péripéties... Cœur à la Team Bamboo...

Merci aux stagiaires de la grande époque sherbrookoise, Bastien, Pierre & Charlène et à Michel, notre stagiaire-surprise, qui s'est avéré une bonne surprise.

Merci à Laura qui a dû supporter cette invasion française, toujours avec le sourire !

Merci pour tout à Audrey, en particulier pour la soirée-fruits haha !

Je tiens encore à citer Clément, Babak, Javad, Farnaz et Shant, avec qui j'ai aussi passé de bons moments.

Merci à ma famille. Pope et Moune, vous m'avez toujours encouragée dans mes études, sans aucune pression. Même quand j'ai décidé de partir 3 ans au Canada, vous avez été hyper enthousiastes pour moi, bien que ce soit si difficile de partir si loin de vous. Vous avez même osé venir nous voir, alors qu'on vous préparait le roadtrip de l'extrême ! Pad et Nico, mon grand frère unique et préféré et mon petit frère unique et préféré, vous m'avez énormément manqué et je suis toujours émue de me rendre compte à quel point on est soudés, malgré la distance qui nous sépare. Vous êtes tous les 4 un soutien sans fin pour moi et j'ai hâte de vous retrouver.

Merci à ma family et à ma belle-famille.

Merci à mes best chums de filles, Ankaro, Marion et Mathilde, mes plus fidèles amies et à ma géniale gang de potes, avec qui j'ai de nombreux moments à rattraper.

Enfin, merci à mon partenaire de tous les jours, Pierre, avec qui je partage tout depuis tant d'années et avec qui je vis cette grande et magnifique aventure québécoise.

TABLE DES MATIÈRES

CHAPITRE 1. INTRODUCTION	1
1.1 Contexte	1
1.2 Problématiques	2
1.3 Définition du projet et objectifs	3
1.3.1 Objectif 1: Développement d'un revêtement à base d'époxy et de nanoparticules de silice	4
1.3.2 Objectif 2 : Étude de l'influence des propriétés interfaciales de composites à base de PLA et de fibres de lin revêtues de dioxyde de titane (TiO ₂) sur la cristallisation de la matrice et l'adhésion interfaciale fibre/PLA.....	5
1.3.3 Objectif 3 : Élaboration de revêtements 100% biosourcés et valorisant des ressources non exploitées telles que la lignine Kraft et le tanin	6
1.4 Originalité.....	8
1.5 Organisation de la thèse	9
CHAPITRE 2. ÉTAT DE L'ART	10
2.1 Les matériaux composites renforcés de fibres naturelles.....	10
2.1.1 Les composites à matrices organiques	10
2.1.2 Les fibres naturelles	11
2.1.2.1 Description.....	11
2.1.2.2 Structure.....	12
2.1.2.3 Composition.....	13
2.1.2.4 Propriétés	17
2.1.3 Les fibres de lin.....	19
2.1.4 Les bioplastiques.....	20
2.1.4.1 Définition.....	20
2.1.4.2 Propriétés et choix de la matrice.....	21

2.1.5	Le PLA.....	22
2.1.5.1	Synthèse.....	22
2.1.5.2	Structures cristallines et mécanismes de cristallisation.....	25
2.1.5.1	Principaux inconvénients du PLA	27
2.1.5.2	Solutions existantes	28
2.1.6	Les composites lin/PLA.....	30
2.2	Compatibilisation des fibres et de la matrice	31
2.2.1	Modification de la matrice	32
2.2.1.1	Agents de compatibilisation	32
2.2.1.2	Traitements thermiques	33
2.2.2	Modification des fibres	34
2.2.2.1	Traitements physiques	34
2.2.2.2	Traitements chimiques.....	36
2.3	Des « déchets » et extractibles à haut potentiel.....	43
2.3.1	La lignine Kraft.....	43
2.3.2	Les tanins	46
2.4	Durabilité des composites biosourcés	49
CHAPITRE 3. CARACTÉRISATION DES PROPRIÉTÉS MÉCANIQUES ET DE L'ABSORPTION D'EAU DE COMPOSITES À MATRICE PLA RENFORCÉE DE FIBRES DE LIN REVÊTUES D'ÉPOXY/NANOSILICE.....		52
3.1	RÉSUMÉ.....	53
3.2	ABSTRACT	53
3.3	INTRODUCTION.....	54
3.4	EXPERIMENTATION	57
3.4.1	Materials	57
3.4.2	Coating of the flax fibers and fabrics.....	58
3.4.3	Composites processing.....	58

3.4.4	Scanning Electron Microscope (SEM)	58
3.4.5	Small Angle X-Ray Scattering (SAXS).....	59
3.4.6	Transmission Electron Microscope (TEM)	59
3.4.7	Tensile properties of composites	59
3.4.8	Short Beam Shear (SBS) testing of composites.....	59
3.4.9	Water absorption.....	60
3.5	RESULTS.....	61
3.5.1	Microstructural analysis of fibers and their coating	61
3.5.2	Dispersion and size of the nanoparticles.....	62
3.5.3	Mechanical characterization of the composites before conditioning.....	62
3.5.4	Microstructural analysis of the fractured composites samples	64
3.5.5	Moisture absorption of composites	65
3.5.6	Mechanical characterization of the composites after conditioning.....	67
3.6	CONCLUSIONS.....	67
3.7	ACKNOWLEDGEMENT	68
CHAPITRE 4. COMPOSITES LIN/PLA: EFFET DE LA MODIFICATION DE		
SURFACE DES FIBRES ET DE TRAITEMENTS THERMIQUES SUR		
L'ADHÉSION INTERFACIALE, LA CRISTALLISATION, LA		
MICROSTRUCTURE ET LES PROPRIÉTÉS MÉCANIQUES		
4.1	RÉSUMÉ.....	70
4.2	ABSTRACT	70
4.3	INTRODUCTION.....	71
4.4	EXPERIMENTATION	74
4.4.1	Material	74
4.4.2	Flax fabric treatment	74
4.4.3	Composite processing	75
4.4.4	Thermal and dynamic mechanical properties	75
4.4.5	Wide angle x-ray scattering (WAXS).....	76

4.4.6	Mechanical properties	76
4.4.7	Optical microscopy (OM)	77
4.4.8	Scanning electron microscopy (SEM)	77
4.5	RESULTS & DISCUSSION	78
4.5.1	Effect of annealing conditions upon interfacial adhesion.....	78
4.5.2	Crystallinity rates and mechanisms	81
4.5.3	Interface strength and impact resistance	85
4.6	CONCLUSIONS.....	90
4.7	ACKNOWLEDGMENTS.....	91
4.8	DATA AVAILABILITY	91
CHAPITRE 5. BIO-COMPOSITES PLA/LIN: EFFET DE TRAITEMENTS DE		
SURFACE À BASE DE POLYPHÉNOLS SUR L'ADHÉSION INTERFACIALE ET		
LA DURABILITÉ		
5.1	RÉSUMÉ.....	93
5.2	ABSTRACT	93
5.3	INTRODUCTION.....	94
5.4	EXPERIMENTATION	97
5.4.1	Material	97
5.4.2	Fiber treatment.....	97
5.4.3	Composites processing.....	98
5.4.4	Nuclear magnetic resonance (NMR)	98
5.4.5	Scanning electron microscopy (SEM)	99
5.4.6	Thermal analysis	99
5.4.7	Composites mechanical and interfacial properties	99
5.4.7.1	Flexural tests in 3 point bending mode.....	99
5.4.7.2	Short beam shear (SBS).....	99
5.4.7.3	Dynamic mechanical analysis (DMA)	100

5.4.8	FTIR and micro-FTIR.....	100
5.4.9	Water sorption and durability	101
5.5	RESULTS AND DISCUSSION	102
5.5.1	KL and CT properties	102
5.5.1.1	Hydroxyl group content in KL and CT powders	102
5.5.2	Effect of the KL and CT concentration in the coating solution on the fiber properties.....	103
5.5.2.1	Morphology	103
5.5.2.2	Thermal resistance	105
5.5.2.3	Water sorption	106
5.5.3	Effect of KL and CT concentration in the coating solution on the composite properties	107
5.5.3.1	Morphology	107
5.5.3.2	Mechanical and interfacial strength.....	108
5.5.3.3	Thermo-mechanical properties	110
5.5.4	Effect of KL and CT concentration in the coating solution on the durability of the composites.....	112
5.5.4.1	Water absorption.....	112
5.5.4.2	Retention rates of the composites mechanical properties.....	114
5.6	CONCLUSIONS.....	115
5.7	ACKNOWLEDGMENTS.....	116
CHAPITRE 6.	CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES.....	117
6.1	Conclusions générales de la thèse	117
6.2	Perspectives.....	119
6.2.1	Utilisation du traitement plasma	119
6.2.2	Modification de la lignine Kraft	119
6.2.3	Affiner la concentration optimale en tanin	119
6.2.4	Élaborer des composites à fibres courtes	120

LISTE DES ABRÉVIATIONS ET SYMBOLES

Ce manuscrit de thèse est sous le format de thèse par articles et contient donc des parties rédigées en français et les articles scientifiques publiés ou soumis rédigés en anglais. La liste ci-dessous comprend donc tous les acronymes, abréviations et symboles, aussi bien en français qu'en anglais.

ACT : 2-Acétoxy-1,2,3-propanetricarboxylate de triéthyle

AGU: Anhydroglucopyranose

AM: Anhydride maléique

ASTM: American Society for Testing and Materials

DMA: Dynamic mechanical analysis

DP: Degré de polymérisation

DSC: Differential scanning calorimetry

E: Module d'Young ou module d'élasticité

E': Module de conservation/Storage modulus

E'': Module de perte/Loss modulus

EDS: Energy dispersive spectroscopy

FTIR: Fourier transform infrared spectroscopy

Hc: Enthalpie de cristallisation/ Crystallization enthalpy

Hm: Enthalpie de fusion/ Melting enthalpy

HT: Heat-treatment

ILSS: Interlaminar shear strength

MAPLA: PLA greffé d'anhydride maléique

MEB: Microscopie/Microscope électronique à balayage

MET: Microscopie/Microscope électronique en transmission

NaBr: Bromure de sodium/Sodium bromide

NaClO: Hypochlorite de sodium/Sodium hypochlorite

NaOH : Hydroxyde de sodium/Sodium hydroxide

NF: Natural fiber

NMR: Nuclear magnetic resonance

PBS: Poly(butylène succinate)

PCL: Polycaprolactone

PDLA: Poly-D-lactic acid

PDLLA: Poly-DL-lactic acid

PE: Polyéthylène

PEG: Polyéthylène glycol

PES: Poly(éthylène succinate)

PET: Polytéréphtalate d'éthylène

PGA: Acide polyglycolique/Polyglycolic acid

PHA: Polyhydroxyalcanoate

PHB: Polyhydroxybutyrate

PLA: Acide polylactique ou polyacide lactique

PLLA: Poly-L-lactic acid

PP: Polypropylène

ROP: Ring opening polymerization

Rm: Résistance à la traction

RMN: Résonance magnétique nucléaire

SAXS: Small angle X-ray scattering/Diffusion des rayons X aux petits angles

SBS: Cisaillement court/Short beam shear

SD: Standard deviation

SE: Secondary electron

SFFT: Single fiber fragmentation test

T_c: Température de cristallisation/crystallization temperature

TEM: Transmission electron microscopy/microscope

TEMPO: 2,2,6,6-tetramethylpiperidine-1-oxyl

T_g: Température de transition vitreuse/glass transition temperature

TGA: Thermogravimetric analysis

TiO₂: Dioxyde de titane/Titanium dioxide

TIPP: Titanium isopropoxide

T_m: Température de fusion/melting temperature

TT: Traitement thermique

UTS: Ultimate tensile strength

UV: Ultra-violets

WAXS: Wide angle X-ray scattering/Diffusion des rayons X aux grands angles

XRD: X-Ray diffraction

α : L'une des formes cristallines du PLA

α' : L'une des formes cristallines du PLA

β : L'une des formes cristallines du PLA

γ : L'une des formes cristallines du PLA

σ : Contrainte

ϵ : Déformation

V : Fraction volumique

LISTE DES FIGURES

Figure 2-1 Variétés de fibres naturelles végétales et leur provenance d'après [30]	12
Figure 2-2 Microstructure des fibres naturelles: tige de lin d'après [31]	12
Figure 2-3 Microfibrilles de cellulose dans leur matrice de lignine et d'hémicellulose et représentation de l'angle microfibrillaire [32], [33]	13
Figure 2-4 Structure moléculaire de la cellulose [35].....	14
Figure 2-5 Organisation des régions cristallines et amorphes d'une microfibrille de cellulose semi-cristalline d'après [37].....	15
Figure 2-6 (a) Structure de la lignine proposée avec ses différents types de liaisons ; (b) alcools primaires (monomères) de la lignine [40]	16
Figure 2-7 Les monomères des hémicelluloses [42].....	17
Figure 2-8 Catégories de bioplastiques, inspiré de [45]	20
Figure 2-9 Procédés de fabrication du PLA à partir de diverses ressources renouvelables [13].....	23
Figure 2-10 Synthèse du PLA [48]	24
Figure 2-11 Les isomères de l'acide lactique (gauche) et les isomères du lactide (droite) [48].....	24
Figure 2-12 Sphérolites de PLA obtenues à partir de l'état fondu et après une cristallisation isotherme à 130°C pendant 40 minutes	25
Figure 2-13 Schéma d'une sphérolite et de ses cristallites.....	26
Figure 2-14 Modification des cristaux en fonction de la température [50]	26
Figure 2-15 Cristallisation shish-kebab induite par écoulement [53].....	27
Figure 2-16 Phénomène de transcristallisation [19]	29
Figure 2-17 Cliché MEB d'un composite lin/PLA	30
Figure 2-18 Molécule d'anhydrique maléique (AM ou MA).....	32
Figure 2-19 Réaction entre l'anhydride maléique (MA), le PLA, une particule de talc et le reste de la matrice [62].....	32
Figure 2-20 Schéma des interfaces engendrées par la formation de zones transcristallines	34
Figure 2-21 Réactions possibles résultant d'un traitement de la cellulose au plasma (oxygène) [70].....	36
Figure 2-22 Système de numérotation des atomes de carbone dans une AGU de cellulose [75].....	37

Figure 2-23 Oxydation TEMPO des fibres cellulosiques [78]	38
Figure 2-24 Schématisation du procédé Sol Gel et de ses applications [83] et formation d'une couche mince de TiO ₂ à la surface d'une fibre naturelle	40
Figure 2-25 Complexation la plus favorable des groupements COONa avec l'anatase [85].....	42
Figure 2-26 Composé de base d'une résine époxy: l'éther diglycidyle de bisphénol A [87].....	42
Figure 2-27 Structure de la lignine Kraft issue du bois tendre proposée par [95] A) fraction insoluble dans l'acétone B) fraction soluble dans l'acétone	45
Figure 2-28 Structure chimique des tanins (a) hydrolysables (b) condensés [97]	47
Figure 2-29 Structure des flavonoïdes [100]	48
Figure 2-30 Structure des flavan-3-ol [100]	48
Figure 2-31 Schéma du comportement d'un composite renforcé de fibres naturelles en présence d'humidité d'après [23]	50
Figure 3-1: Laminate green composite processing	58
Figure 3-2: Test specimen geometry in Cartesian system	60
Figure 3-3 : SEM observation of a) RF b) NCF	61
Figure 3-4: TEM observation of a) Nanopox and b) NCF.....	61
Figure 3-5 : SAXS pair distribution functions of a Solution of Nanopox diluted in acetone 1:150 and a NCF.....	62
Figure 3-6: Microstructural analysis of the fractured samples: a) RF-C b) NCF-C	64
Figure 3-7: Mapping of a NCF after SBS test	65
Figure 3-8: Water absorption at 50 °C of RF-C (full line); NCF-C (dashed line); and pure PLA (dotted line)	65
Figure 3-9: Surface macroscopic aspect of the composites a) before conditioning b) RF-C after conditioning c) NCF-C after conditioning	66
Figure 4-1: Storage modulus, E', vs. time at annealing temperatures of a) 80°C; b) 110°C; c) 130°C for pure PLA, AR-C and oxi-TiO ₂ -C	79
Figure 4-2: Storage and loss modulus curves of samples at 130°C	80
Figure 4-3: OM pictures of AR-F (above) and oxi-TiO ₂ -F (below) trans-crystallization in PLA from the melt state at a) and d) 80 °C during 100 min; b) and e) 110°C during 4 min; c) and f) 130°C during 20 min.....	82

Figure 4-4: WAXS curves of annealed samples crystallized a) under quiescent conditions and b) under solicitations (DMA)	84
Figure 4-5: 130°C-isothermal DMA curves of an AR-C sample pre-annealed at 80°C for 20 min (80A-AR-C) in quiescent conditions as compared to a quenched AR-C ..	86
Figure 4-6: Influence of isothermal treatment during OD on the impact properties of pure PLA, AR-C and oxi-TiO ₂ -C	87
Figure 4-7: Composites impact strength after OD and 20 min-annealing at 110°C and 130°C	89
Figure 4-8: SEM pictures of fractured AR-C and oxi-TiO ₂ -C after impact testing.....	90
Figure 5-1 Schematic representation of a micro-FTIR mapping in a composite sample	100
Figure 5-2 SEM images of the surface of KL-F and CT-F as a function of KL and CT concentration in the coating solution	104
Figure 5-3 Flax fiber degradation temperature as a function of KL and CT content in the coating solution (in % wt/V).....	105
Figure 5-4 Water uptake as a function of time in flax fiber yarns	106
Figure 5-5 SEM images of the fiber/matrix interface in KL-C and CT-C as a function of KL and CT concentration in the coating solution.....	107
Figure 5-6 Interfacial properties of composites with fibers coated with different KL and CT solutions of various concentrations (in % wt/V).....	110
Figure 5-7 Influence of KL and CT on the storage modulus E' of the composites below T _g	110
Figure 5-8 Micro-FTIR mappings of: left: 1597 cm ⁻¹ peak representative of KL molecules; right: 1603 cm ⁻¹ peak representative of CT molecules.....	112
Figure 5-9 Water uptake as a function of t ^{0.5} /L (distilled water at 50°C) of composites with fibers coated with different KL and CT solutions of various concentrations (in % wt/V) and pure PLA; and values of water uptake at saturation M [∞] and coefficient of diffusion D	113
Figure 5-10 SEM images of the fiber/matrix interface of KL-C and CT-C after conditioning in water at 50°C as a function of KL and CT concentration in the coating solution.....	115

LISTE DES TABLES

Table 2-1 Composition de fibres naturelles usuelles [34]	14
Table 2-2 Propriétés mécaniques de quelques fibres naturelles comparativement à la fibre de verre [33], [34].....	18
Table 2-3 Avantages et inconvénients des fibres naturelles	18
Table 2-4 Comparaison des propriétés du polymère PP avec celles de différents bioplastiques [8], [2], [47]	21
Table 2-5 Propriétés de quelques composites lin non modifié/PLA.....	31
Table 3-1 Influence of the coating on the composites tensile and interfacial properties (before conditioning)	63
Table 3-2 Influence of the coating on the composites mechanical properties after conditioning	67
Table 4-1 Crystallinity after annealing treatments during ODs in quiescent conditions and under mechanical solicitations	83
Table 4-2 Influence of the annealing treatment on the ILSS of AR-C and oxi-TiO ₂ -C	85
Table 5-1 Quantitative ³¹ P NMR signal assignments of KL and CT (o=ortho; sub=substituted).....	103
Table 5-2 Flexural properties of composites with fibers coated with different KL and CT solutions of various concentrations (in % wt/V)	108
Table 5-3 Flexural properties of KL-C, CT-C and pure PLA after conditioning and calculation of their retention rates (Rr)	114

CHAPITRE 1. INTRODUCTION

1.1 Contexte

La prise de conscience actuelle concernant la protection et la préservation de l'environnement conduit beaucoup de chercheurs et d'industriels à s'intéresser au développement de matériaux écologiques, recyclables, ou encore biodégradables, au coût le plus bas possible [1]–[4]. Ceci est d'autant plus primordial dans l'industrie composite, où les renforts utilisés sont souvent des fibres synthétiques (verre, carbone, Kevlar) dans des matrices polymères pétrosourcées.

Toutefois, des renforts alternatifs aux fibres synthétiques sont envisageables. C'est le cas des fibres naturelles que l'on retrouve dans tous les végétaux, incluant les résidus de production agricole non utilisés ou exploités. Or, il s'avère que le Canada est actuellement le plus grand producteur de lin au monde et le principal objectif de sa culture est la récolte des graines de lin [5], [6]. Entre 500 000 et 1 000 000 de tonnes de graines de lin sont produites annuellement depuis 2015, laissant derrière 2 tonnes de tiges de lin résiduelles par hectare de lin cultivé, renfermant une quantité importante de fibres courtes. Ces résidus ne peuvent servir à nourrir le bétail et sont très largement brûlés ou replongés dans le sol [7]. Les fibres courtes extraites de ces résidus possèdent généralement de bonnes propriétés mécaniques et pourraient donc être utilisées pour élaborer des écomatériaux. Les fibres naturelles sont en vogue, pour le remplacement de renforts synthétiques, comme les fibres de verre, dans les composites polymériques, car elles présentent des densités relativement faibles et des propriétés spécifiques remarquables. Or, dans plusieurs industries et notamment celle du transport, le facteur réduction de poids est primordial pour la diminution de la consommation de carburant [8]. Malgré cela, les fibres naturelles issues de la biomasse résiduelle sont encore considérées comme des déchets et sont déclassées, c'est pourquoi leur prix est très accessible [9].

Du côté des matières plastiques usuelles, la majorité est issue de monomères pétrosourcés comme l'éthylène et le propylène [10]. Elles ne sont, pour la plupart, pas biodégradables et s'accumulent dans les décharges, sont incinérées ou se retrouvent dans la nature, particulièrement dans les mers et océans. En règle générale, 40 à 80% des débris retrouvés dans les océans sont en plastique et proviennent, en grande partie,

des emballages, des sacs de transport, des chaussures, des briquets et d'autres objets domestiques [11].

Pourtant il existe des alternatives aux polymères pétrosourcés. En effet, les bioplastiques sont des polymères qui sont soit biosourcés, c'est-à-dire qu'ils sont synthétisés à partir de la biomasse, soit biodégradables. L'acide polylactique (PLA) fait partie de ces deux catégories à la fois et semble le candidat idéal pour les remplacer. C'est un polymère biosourcé, provenant de la culture du maïs, de la canne à sucre ou encore du tapioca. Il est produit à l'échelle industrielle et est donc disponible en grande quantité [12], [13]. C'est un point important si on envisage, dans un futur proche, le remplacement des matrices pétrosourcées par celui-ci. Il est biodégradable dans certaines conditions de compostage et permettrait donc de limiter considérablement l'enfouissement ou l'incinération, qui représentent, pour le moment, la fin de vie de la plupart des matières plastiques.

Associer les fibres de lin et le PLA dans la fabrication de composites écologiques paraît la solution évidente. Les fibres de lin utilisées, courtes ou longues, et en quantité variable dans des composites à matrice PLA, pourraient trouver une application dans de nombreux domaines comme le transport, le mobilier ou encore l'emballage.

1.2 Problématiques

Le PLA présente quelques désavantages. Il est très fragile, très peu tenace et sa résistance thermique est assez faible, puisqu'il cristallise très lentement [14]. Son prix est aussi plus élevé que celui des polymères pétrosourcés classiques [15]. Pour contrecarrer ces problèmes, le PLA peut être renforcé et substitué de différentes manières. L'ajout de charges et d'agents de remplissage bon marché permet dans certains cas de réduire la quantité de PLA à utiliser. Bien choisis, ces charges/agents de remplissage peuvent avoir un effet nucléant sur le PLA, augmentant ainsi sa cinétique de cristallisation et son taux de cristallinité et conduisant à une amélioration de sa résistance thermique et de ses propriétés mécaniques [16]. L'ajout de fibres naturelles a déjà montré de bons résultats dans le renforcement du PLA, augmentant sa ténacité et sa résistance mécanique en traction et en flexion [17],[18]. En outre, le phénomène de transcrystallisation a déjà été observé à la surface des fibres, mettant ainsi en exergue l'effet nucléant des fibres et augmentant, par le fait même, la cristallinité et donc la résistance thermique du PLA [19].

Cependant, les composites à base de fibres naturelles présentent une faible adhésion interfaciale. En effet, les fibres naturelles et les matrices polymères ont tendance à être peu compatibles [15]. Les fibres sont hydrophiles et polaires alors que les polymères sont plutôt hydrophobes et relativement moins polaires. Les interactions qui ont lieu entre les deux éléments sont souvent trop faibles pour garantir une interface solide [20]. L'interface entre les renforts et la matrice est pourtant primordiale. En effet, dans le cas d'une bonne adhérence entre ses deux éléments, il y a un effet synergique qui rend le matériau plus résistant que la matrice pure. Dans le cas contraire, il en résulte un matériau ayant des propriétés inférieures à la matrice pure.

Les fibres, de par leur caractère hydrophile et leur structure, ont une forte tendance à absorber l'eau [21]. Aussi, les vides créés entre la matrice et les fibres, découlant de la mauvaise adhésion, augmentent d'autant plus l'absorption d'eau [22]. Les fibres peuvent alors gonfler et créer des défauts dans la matrice, engendrant ainsi des concentrations de contraintes lors de sollicitations mécaniques. Certains des composants des fibres, tels que l'hémicellulose, peuvent aussi s'hydrolyser s'ils sont exposés à la chaleur et à l'humidité, ce qui conduit à la dégradation du matériau [23].

L'élargissement des champs d'applications du PLA nécessite donc une amélioration significative de l'adhésion interfaciale, en utilisant des biorenforts et des approches à faible impact environnemental, ainsi qu'une augmentation de la durabilité des biocomposites.

1.3 Définition du projet et objectifs

Ce projet de thèse consistait donc à développer des traitements de surface des fibres de lin, permettant d'augmenter l'affinité fibres/PLA et de réduire l'hydrophilicité des fibres. Ainsi, plusieurs solutions à faible impact environnemental et techniquement et économiquement viables ont été proposées et étudiées. Les traitements de surface proposés permettent de répondre à des applications diverses et variées allant de la production de masse aux composites techniques. Les approches proposées laissent entrevoir l'utilisation de déchets ou résidus de lin issus de l'agriculture canadienne, pour renforcer le PLA, et valoriser des ressources encore non exploitées.

Les objectifs spécifiques de cette étude sont :

Objectif 1 : Développement d'un revêtement à base d'époxy et de nanoparticules de silice

Objectif 2 : Étude de l'influence des propriétés interfaciales de composites à base de PLA et de fibres de lin revêtues de dioxyde de titane (TiO_2) sur la cristallisation de la matrice PLA et l'adhésion interfaciale fibre/PLA

Objectif 3 : Élaboration de revêtements 100% biosourcés en valorisant des ressources non exploitées telles que la lignine Kraft et le tanin

1.3.1 Objectif 1: Développement d'un revêtement à base d'époxy et de nanoparticules de silice

Le choix d'un revêtement à base d'époxy et de nanoparticules de silice est motivé par :

- 1) la présence de groupements hydroxyl en grand nombre dans l'époxy laissant présager une bonne interaction avec les groupements hydroxyl présents à la surface des fibres.
- 2) la polarité de surface de l'époxy qui est plus faible que celle des fibres, ce qui devrait réduire l'hydrophilicité des fibres modifiées et améliorer les interactions avec le PLA et la compatibilité interfaciale.
- 3) la présence de nanoparticules de silice qui pourrait d'autant plus éviter la propagation de fissures, comblant les défauts de surface des fibres et ainsi, diminuer l'absorption d'eau [24].

- Traitement des fibres et élaboration de composites

Des tissus de lin ont été recouverts de résine époxy chargée de nanoparticules de silice puis thermo-compressés entre plusieurs feuilles de PLA afin d'obtenir des composites laminés.

- Caractérisation du revêtement

La morphologie des fibres traitées et non traitées a été étudiée au microscope électronique à balayage (MEB), au microscope électronique en transmission (MET) et en diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS) afin d'évaluer si la dispersion des

nanoparticules à la surface des fibres était homogène. Les fibres traitées ont été comparées aux fibres non modifiées et servent donc, dans cette étude, de référence.

- Évaluation de l'influence du revêtement sur les propriétés des composites

Les composites ainsi élaborés ont été testés mécaniquement en traction et en cisaillement court (SBS) suivis d'observations au MEB, afin d'évaluer qualitativement l'adhésion entre les fibres et la matrice. À des fins de comparaison, des composites faits de fibres non traitées et la matrice pure ont également été caractérisés.

Enfin, des tests d'absorption sur ces mêmes matériaux ont été effectués et comparés.

1.3.2 Objectif 2 : Étude de l'influence des propriétés interfaciales de composites à base de PLA et de fibres de lin revêtues de dioxyde de titane (TiO_2) sur la cristallisation de la matrice et l'adhésion interfaciale fibre/PLA

Bien que la couche d'époxy appliquée à la surface des fibres de lin ne soit que de quelques nanomètres (objectif 1), le protocole expérimental est loin d'être « vert ». D'autres traitements ont donc été envisagés, notamment le traitement au dioxyde de titane, tel que proposé par Foruzanmehr *et al.* [25]. La présence d'une couche de TiO_2 à la surface des fibres a conduit à une diminution de l'absorption d'eau, ainsi qu'à une amélioration des propriétés mécaniques des composites fibres de lin modifiées TiO_2/PLA .

Fort de ce résultat, il a été décidé d'utiliser l'approche de Foruzanmehr *et al.* et d'étudier l'influence de ce revêtement au TiO_2 sur le polymorphisme, la cristallisation, l'adhésion interfaciale et les propriétés mécaniques de composites fibres de lin TiO_2/PLA soumis à différents traitements thermiques (i.e. 80, 110 et 130°C).

Le choix de cette étude est motivé par le fait que le PLA possède une faible résistance thermique et que son degré de cristallinité nécessite d'être le plus élevé possible pour qu'il puisse être utilisé dans des applications dont la température dépasse sa température de transition vitreuse. L'hypothèse principale est que les traitements thermiques risquent d'engendrer des dégradations au sein des composites et que le revêtement au TiO_2 pourrait les limiter, grâce à ses caractéristiques particulières, notamment sa bonne stabilité thermique, ses hautes propriétés mécaniques et son affinité avec les fibres naturelles et le PLA.

- Traitement des fibres et élaboration de composites

Les fibres ont été prétraitées suivant deux étapes. Tout d'abord, les fibres ont été lavées à l'acétone bouillante, afin d'y solubiliser les composés gras. Ensuite, une solubilisation des pectines, de l'hémicellulose et de la lignine de la surface des fibres a été effectuée dans une solution alcaline.

Une oxydation TEMPO et un traitement Sol-Gel de TiO_2 ont enfin été réalisés selon la méthode décrite par Foruzanmehr *et al.* sur les groupements hydroxyl libérés de la cellulose [25], [26].

Les fibres revêtues de TiO_2 ont par la suite été thermo-compressées entre plusieurs feuilles de PLA afin d'obtenir des composites laminés.

Les composites ont été recuits à différentes températures (i.e. 80, 110 et 130°C), entraînant la cristallisation du PLA sous des formes variées.

- Effet du revêtement sur la cristallisation de la matrice et les propriétés des composites

Des analyses mécaniques dynamiques (DMA) en isotherme ont été effectuées afin de déterminer l'effet de la température et du traitement, sur la cinétique de cristallisation.

Le taux de cristallinité des composites a été mesuré par calorimétrie différentielle (DSC) et diffraction des rayons X aux grands angles (WAXS).

Les propriétés interfaciales des composites ont été déterminées par des tests de SBS et d'impact, suivis d'une analyse morphologique au MEB (fractographie).

1.3.3 Objectif 3 : Élaboration de revêtements 100% biosourcés et valorisant des ressources non exploitées telles que la lignine Kraft et le tanin

Le revêtement de TiO_2 a montré de grandes améliorations en termes d'adhésion interfaciale et de protection de l'interface lors de traitements thermiques. Le seul inconvénient de ce revêtement reste son prix assez élevé, le limitant au marché des composites à hautes performances. Dans certaines applications telles que les panneaux de portes automobiles ou encore les plaques isolantes dans le secteur immobilier, de bonnes résistances à la flexion et à l'impact ainsi qu'une faible sensibilité à l'humidité et à la chaleur sont généralement les propriétés recherchées. Dans un matériau naturel

tel que le bois, la résistance mécanique et la résistance à l'humidité sont assurées par la lignine.

Le choix de la dernière étude est donc motivé par le potentiel de la lignine en tant que revêtement de fibres naturelles, qui en contiennent déjà dans leur structure. Comme la lignine présente les groupes hydroxyl polaires des hydrocarbures et des cycles benzènes apolaires, notre hypothèse est qu'elle devrait être en mesure de se lier à la fois avec les fibres et la matrice et de jouer le rôle d'agent de couplage [59]. À l'instar des lignines, les tanins sont également des composés polyphénoliques naturels, susceptibles de présenter une bonne affinité avec les groupements hydroxyl des fibres par liaisons hydrogène.

- Traitement des fibres et production de composites

Les fibres ont subi le même prétraitement à l'acétone bouillante que précédemment, afin d'y solubiliser les composés gras.

Les fibres ont ensuite été trempées dans des solutions de lignine Kraft ou de tanin de différentes concentrations massiques.

Enfin, les fibres revêtues de lignine Kraft ou de tanin ont été thermo-compressées entre plusieurs feuilles de PLA afin d'obtenir des composites laminés.

- Caractérisation des poudres et des revêtements

Les poudres de lignine Kraft et de tanin ont d'abord été caractérisées seules en spectroscopie par résonance magnétique nucléaire (RMN) afin d'évaluer leur réactivité par la comptabilisation de leurs groupements hydroxyl et la détermination de leur nature. Les revêtements ont ensuite été caractérisés par MEB, analyse thermogravimétrique (TGA) et angle de contact dynamique (DCA) en mode absorption pour évaluer le caractère hydrophile des fibres en fonction du traitement.

- Évaluation de l'influence du revêtement sur les propriétés des composites

Des coupes au microtome ont été effectuées afin d'observer la qualité des interfaces fibres/matrice dans les composites par des observations au MEB. Des tests de flexion, SBS et DMA ont ensuite été effectués pour étudier l'influence des revêtements sur les propriétés mécaniques, interfaciales et thermomécaniques des composites. Des analyses micro-FTIR (spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier) ont été

réalisées afin de caractériser la migration de la lignine et des tanins au sein de la matrice PLA. Enfin, des tests d'absorption d'eau ont été réalisés sur les composites. Ces mêmes composites ont ensuite été observés au MEB pour évaluer leur dégradation. Enfin, des tests mécaniques en flexion ont été effectués pour calculer les taux de rétention de leurs propriétés mécaniques.

1.4 Originalité

Ce projet visait à élaborer et caractériser des biocomposites à base de PLA et de renforts issus de résidus de culture du lin canadien. L'accent a été mis sur l'utilisation d'agents de compatibilisation efficaces et biosourcés entre le PLA et les fibres de lin en privilégiant des procédés à faible empreinte écologique.

Des techniques de revêtement par immersion des fibres dans différentes solutions à base d'époxy, TiO_2 , lignine ou tanin, à température ambiante, ont été mises en place afin de déposer un revêtement nanométrique à la surface des fibres.

L'originalité de ces traitements provient de différents aspects :

Le revêtement à base d'époxy n'avait, à notre connaissance, jamais été étudié auparavant pour améliorer l'adhésion entre des fibres de lin et une matrice PLA, malgré l'affinité potentielle des deux polymères et la possibilité des fonctions époxy de créer des liaisons covalentes avec la surface des fibres.

Dans le cadre du revêtement au TiO_2 , en plus du caractère innovant de la solution elle-même, une méthode originale de caractérisation faisant appel à la spectroscopie thermomécanique dynamique (DMA) a été développée afin de suivre la cristallisation de la matrice PLA dans les composites traités ou non. L'effet de cette cristallisation sur l'adhésion interfaciale a ensuite été étudié en condition isotherme sans, puis avec, l'application d'une sollicitation mécanique dynamique.

Enfin, la lignine Kraft avait rarement été utilisée dans l'optique d'améliorer l'adhésion interfaciale de composites à base de fibres naturelles, tandis que le tanin n'avait, à notre connaissance, jamais été proposé auparavant comme agent de couplage polymère/fibres naturelles. De plus, la méthode de trempage-retrait utilisée pour les revêtements de lignine Kraft et de tanin a été entièrement développée durant ce projet. Les solvants les plus appropriés ont été déterminés pour solubiliser les deux poudres ainsi que leur concentration optimale dans la solution pour obtenir les meilleures propriétés de

composites. Un composite 100% écologique a pu être obtenu dans le cas du revêtement au tanin car en plus d'être biosourcé, le type de tanin utilisé durant ce projet était hydrosoluble. La solution de revêtement résultante était donc écologique elle aussi, contrairement à de nombreux autres revêtements chimiques trouvés dans la littérature. Aussi, la micro-FTIR a été utilisée pour suivre la migration de la lignine et du tanin de la fibre vers le PLA afin de mieux comprendre les propriétés thermomécaniques des composites en fonction du revêtement appliqué et l'effet de l'excès de lignine ou tanin sur les propriétés des biocomposites.

1.5 Organisation de la thèse

Le présent document est organisé sous le format d'une thèse par articles, constituée de six chapitres. Le chapitre 1 décrit le projet, la problématique générale, les objectifs et l'originalité.

Le chapitre 2 contient un état de l'art décrivant les matériaux composites renforcés de fibres naturelles en mettant particulièrement l'accent sur les fibres de lin et le PLA et sur les différentes possibilités de modifications des renforts ou de la matrice, pour les rendre plus compatibles et plus durables.

Le chapitre 3 rapporte l'effet sur les propriétés mécaniques, l'adhésion interfaciale et la durabilité, d'un revêtement de fibres de lin à base d'époxy chargé de nanoparticules de silice, dans des composites PLA/lin (article 1).

Le chapitre 4 décrit l'effet de la modification de surface et du traitement thermique sur l'adhérence interfaciale, la cristallisation, la microstructure et les propriétés mécaniques de composites PLA/lin, la modification de surface étant un revêtement de dioxyde de titane (article 2).

Le chapitre 5 présente le développement de deux revêtements à base de lignine Kraft et de tanin, toujours pour la modification de fibres de lin dans des composites PLA/lin et la possibilité de réaliser des composites 100% biosourcés possédant de bonnes propriétés mécaniques et interfaciales (article 3).

Le chapitre 6 résume les principales conclusions du projet et propose quelques avenues possibles pour la suite de l'étude.

CHAPITRE 2. ÉTAT DE L'ART

2.1 Les matériaux composites renforcés de fibres naturelles

2.1.1 Les composites à matrices organiques

Les composites sont par définition une variété de matériaux composés de 2 des 3 familles de matériaux (métalliques, organiques et céramiques). Un composite à matrice organique présente une matrice polymère (thermoplastique ou thermodurcissable) à laquelle peuvent s'ajouter des charges ou autres additifs. Cet ensemble résine/charges/additifs est considéré comme une matrice homogène. À cette matrice s'ajoutent des renforts, qui apportent aux matériaux composites les propriétés mécaniques alors que la matrice est considérée comme le liant qui leur transmet les sollicitations mécaniques tout en les protégeant de l'environnement extérieur. Il existe plusieurs types de renforts, mais les plus couramment utilisés sont les renforts fibreux tels que les fibres synthétiques (carbone, Kevlar, verre...) et les fibres naturelles (lin, jute, kapok...).

Les matériaux composites à renfort de fibres possèdent de très bonnes propriétés mécaniques, surpassant de très loin les propriétés de la matrice polymère pure utilisée.

En réalité, l'adhésion n'est jamais parfaite et les propriétés mécaniques des composites à fibres naturelles dépendent de plusieurs facteurs [27]:

- la fibre (culture, méthode d'extraction, facteur de forme, traitement et teneur)
- la matrice
- la qualité de l'interface fibre/matrice
- la dispersion des fibres
- l'orientation des fibres
- le procédé de fabrication
- la porosité

Dans cette étude, l'accent est mis sur la caractérisation et l'amélioration de l'interface fibre/matrice par différentes méthodes. En règle générale, l'adhérence à l'interface peut être décrite par les principales interactions suivantes [28]:

- adhérence physique liée aux énergies de surface de la fibre et de la matrice
- liaison chimique
- pincement mécanique créé sur des surfaces fibreuses rugueuses

Au niveau moléculaire, l'interaction fibre/matrice est déterminée par les groupes chimiques présents à la surface des deux éléments. L'adhérence interfaciale est assurée par des interactions physico-chimiques telles que des forces de van der Waals, des interactions acide-base, des liaisons hydrogène ou des liaisons covalentes.

Généralement ces interactions modifient ou affectent des propriétés de surface telles que l'angle de contact et l'énergie de surface [29].

Différents tests mécaniques permettent d'évaluer ou de quantifier la qualité de l'interface. Ces essais peuvent se faire soit sur :

- les fibres unitaires dans la matrice
 - arrachement (pull out)
 - test de fragmentation de fibre unitaire (SFFT)
- le composite laminé
 - traction
 - flexion
 - sollicitation en cisaillement court (SBS)

2.1.2 Les fibres naturelles

2.1.2.1 Description

Les fibres naturelles peuvent provenir de différentes sources comme les végétaux (lin, chanvre, jute, coton), les animaux (laine, soie), et les minéraux (amiante). Les fibres naturelles végétales se trouvent dans différentes parties des végétaux comme la tige, la graine, le fruit ou son enveloppe, et les feuilles (Figure 2-1).

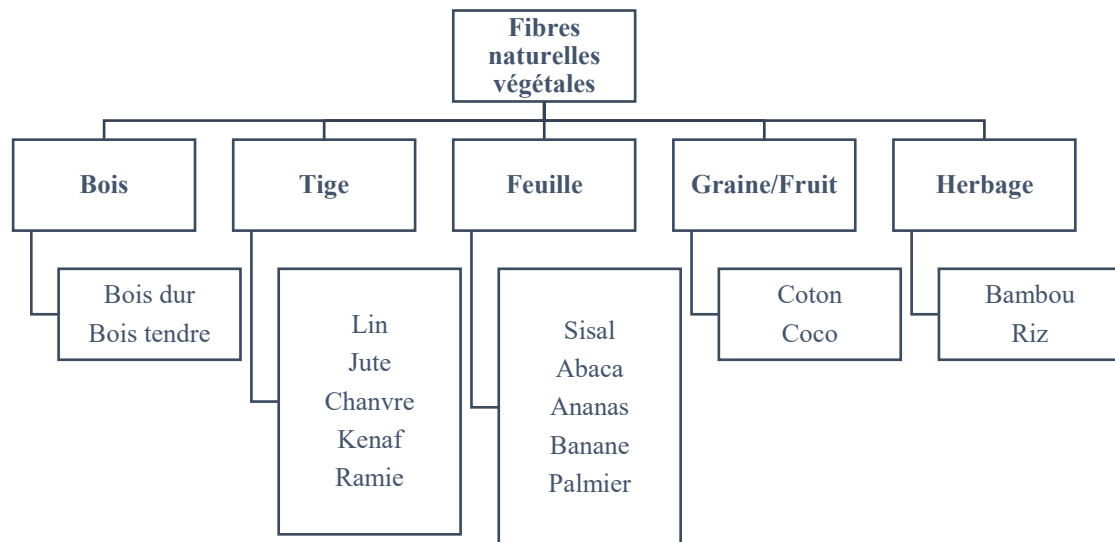


Figure 2-1 Variétés de fibres naturelles végétales et leur provenance d'après [30]

Dans cette étude, seules les fibres naturelles végétales provenant de tiges, aussi appelées fibres libériennes, sont étudiées. Elles sont très largement utilisées dans notre quotidien. On les retrouve dans l'industrie du textile, mais également dans certaines applications techniques comme l'automobile, car leur faible densité leur confère d'excellentes propriétés mécaniques spécifiques.

2.1.2.2 Structure

La tige d'une plante est composée de plusieurs faisceaux de fibres, eux-mêmes constitués de cellules ou fibres unitaires, attachées entre elles par un ciment pectique. Ces faisceaux sont placés en périphérie du lumen central qui sert à véhiculer l'eau et la sève au sein du végétal. Un schéma d'une tige de lin est présenté à la Figure 2-2.

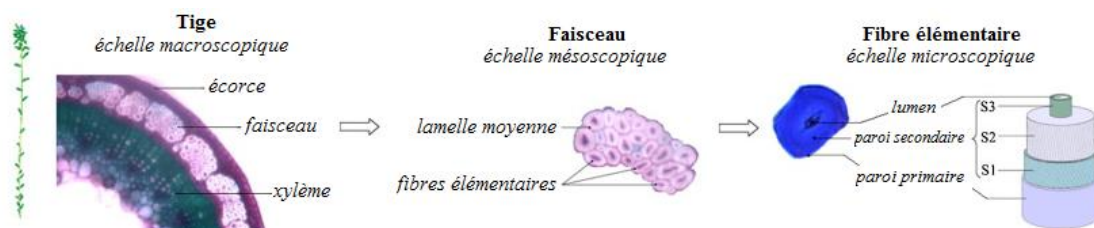


Figure 2-2 Microstructure des fibres naturelles: tige de lin d'après [31]

Chaque cellule est divisée en deux parois, la paroi primaire et la paroi secondaire. La paroi primaire est fine et souple et permet la croissance cellulaire tout en jouant le rôle de squelette de la fibre. La paroi secondaire, très rigide, est responsable des propriétés mécaniques élevées de la fibre. La paroi cellulaire primaire est formée d'hémicellulose,

de pectines, de protéines et de microfibrilles de cellulose désordonnées, d'où une certaine souplesse de celle-ci. La paroi secondaire est elle-même constituée de trois sous-couches S1, S2 et S3. Elle possède les mêmes constituants, mais est plus riche en cellulose et contient également de la lignine.

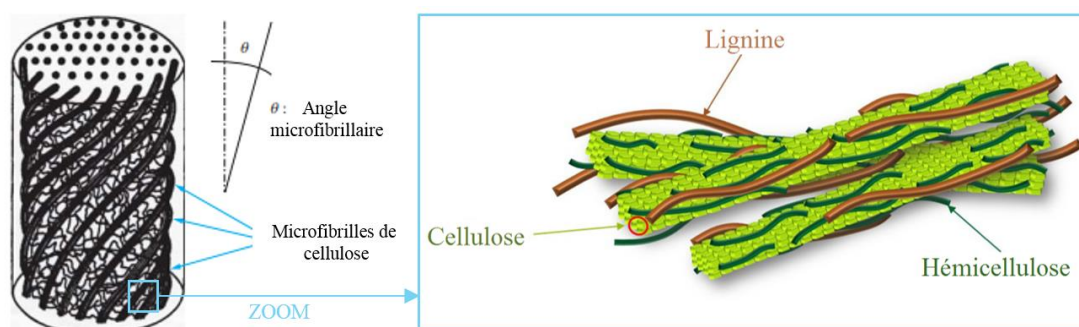


Figure 2-3 Microfibrilles de cellulose dans leur matrice de lignine et d'hémicellulose et représentation de l'angle microfibrillaire [32], [33]

Les sous-couches S1, S2 et S3 de la paroi secondaire contiennent des microfibrilles de cellulose (Figure 2-3) orientées de différentes façons. Cette orientation est caractérisée par l'angle microfibrillaire θ . Dans les sous-couches S1 et S3, les microfibrilles de cellulose sont presque perpendiculaires à l'axe de la fibre (grand angle microfibrillaire) alors que, dans la sous-couche S2, elles suivent l'axe de la fibre (petit angle microfibrillaire). Des 3 sous-couches, la S2 est la plus épaisse et l'orientation de ses microfibrilles est telle qu'elles contribuent très largement à la résistance mécanique de la fibre [33]. Enfin, chaque fibre possède également son propre lumen (i.e. canal central).

2.1.2.3 Composition

Les fibres naturelles peuvent être considérées comme des composites à elles seules, car elles sont composées, entre autres, de microfibrilles de cellulose cristallines dans une matrice de lignine et d'hémicellulose amorphes. On peut parler de lignines et d'hémicelluloses au pluriel, car leur structure moléculaire varie énormément en fonction du type de fibre étudié. La Table 2-1 présente la composition de quelques fibres naturelles usuelles.

Table 2-1 Composition de fibres naturelles usuelles [34]

Fibres	Cellulose (%)	Hémicellulose (%)	Lignine (%)	Pectine (%)	Humidité (%)	Cire (%)
Lin	71	18.6-20.6	2.2	2.3	8-12	1.7
Chanvre	70-74	17.9-22.4	3.7-5.7	0.9	6.2-12	0.8
Jute	61-71.5	13.6-20.4	12-13	0.2	12.5-13.7	0.5
Kenaf	45-57	21.5	8-13	3-5	-	-
Coton	85-90	5.7	-	0-1	7.85-8.5	0.6

- La cellulose

La cellulose, dont la formule chimique est $C_6H_{10}O_5$, est un polysaccharide naturel. C'est un homopolymère semi-cristallin présent en abondance dans les parois des cellules végétales. Comme on peut le voir à la Figure 2-4, la cellulose est formée d'un enchaînement de plusieurs molécules de cellobiose (deux D-Anhydroglucopyranose (AGU) reliés par des liaisons covalentes glycosidiques β -(1 \rightarrow 4)) [35]. Elle possède un haut degré de polymérisation (DP), proche de 10 000 unités de répétition [36].

Liaisons hydrogène entre les chaînes de cellulose

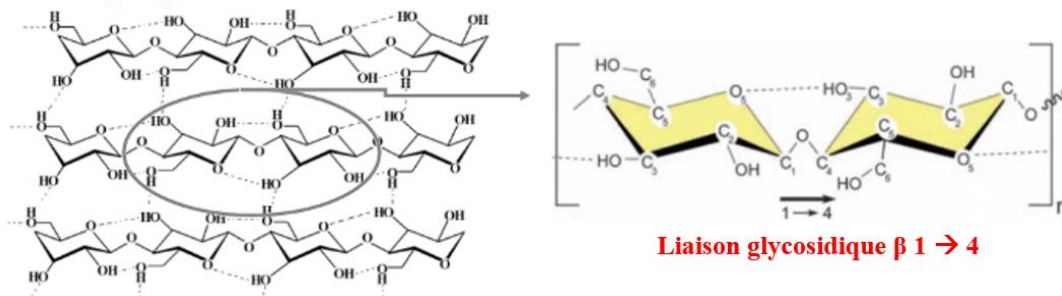


Figure 2-4 Structure moléculaire de la cellulose [35]

La cohésion entre les fibrilles est assurée par des liaisons hydrogène et forme ainsi des microfibrilles semi-cristallines (Figure 2-5).

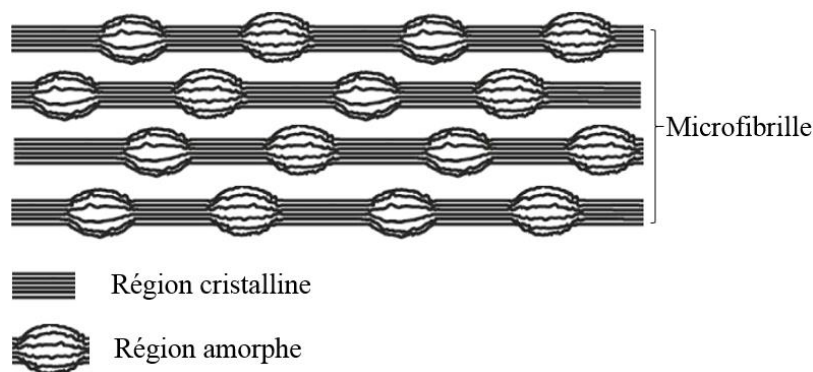


Figure 2-5 Organisation des régions cristallines et amorphes d'une microfibrille de cellulose semi-cristalline d'après [37]

La structure très cristalline de la cellulose lui confère une bonne résistance aux solvants et à l'hydrolyse.

- **Les lignines**

Comme la cellulose, les lignines sont des biopolymères ramifiés amorphes présents dans les végétaux [38]. Elles ont un DP d'environ 20 000 unités monomériques [39]. Ce sont des hétéropolymères très rigides et résistants aux diverses attaques chimiques et bactériennes qui peuvent intervenir dans la nature, et qui protègent donc les végétaux, car ils sont difficilement dépolymérisables [38]. Les lignines sont solubles dans des solutions alcalines et à température élevée. Par leur hydrophobicité, elles confèrent à la plante une imperméabilité à l'eau et limitent la biodégradation. On retrouve les lignines dans la paroi secondaire des fibres naturelles, mais aussi ailleurs dans la tige (xylème) ou dans l'écorce.

Les lignines possèdent trois monomères différents dont l'arrangement peut être très varié. Ces trois types de monomères diffèrent par leur cycle aromatique, qui peut être méthylé ou non (Figure 2-6 b).

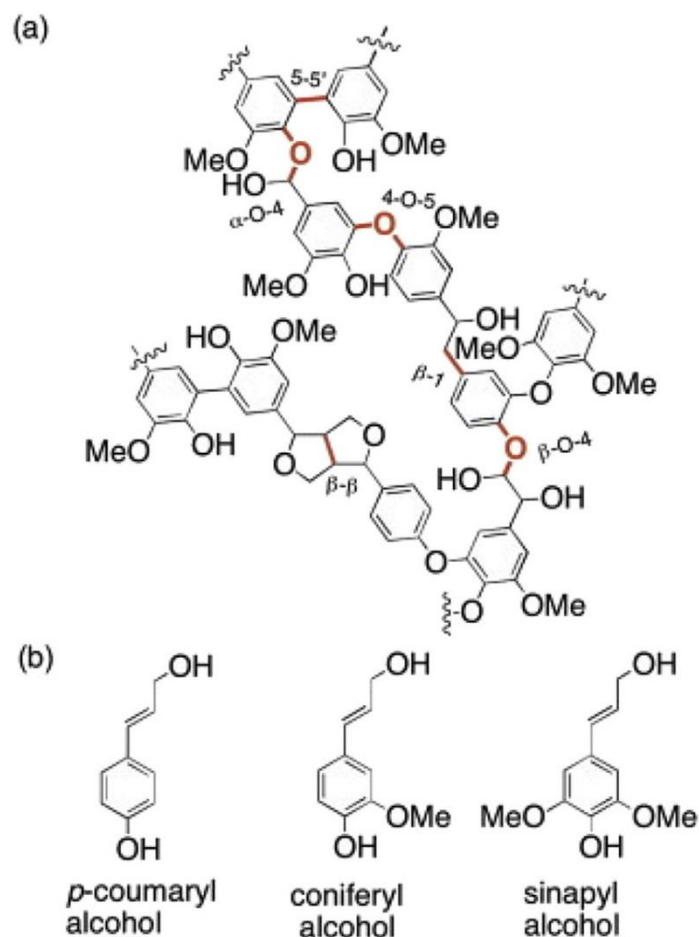


Figure 2-6 (a) Structure de la lignine proposée avec ses différents types de liaisons ; (b) alcools primaires (monomères) de la lignine [40]

- Les hémicelluloses

Les hémicelluloses sont des hétéropolysaccharides de faibles masses molaires (DP de 200 vs. 10 000 pour la cellulose [36]) qui contribuent au renforcement de la paroi cellulaire des fibres naturelles en interagissant avec les lignines et la cellulose qui les composent. Les hémicelluloses peuvent être constituées de différents sucres dont les plus communs pour les plantes à écorce sont le D-xylose, D-mannose, D-galactose, D-glucose, L-arabinose, D-4-0-acide méthylglucuronique, D-acide galacturonique et D-acide glucuronique [41]. La Figure 2-7 présente la structure chimique des monomères des hémicelluloses.

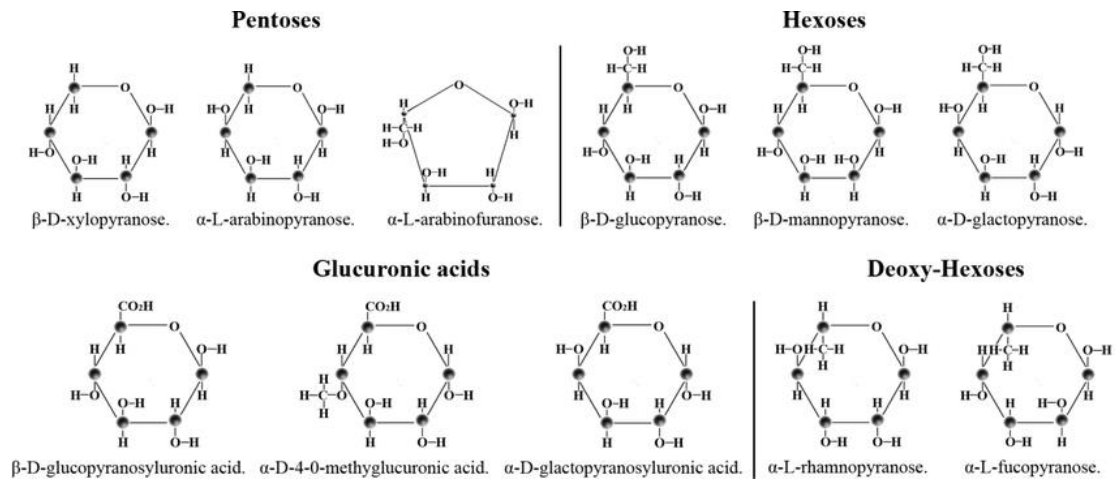


Figure 2-7 Les monomères des hémicelluloses [42]

Cette multitude de monomères confère aux hémicelluloses une structure ramifiée, mais désorganisée, qui les rend amorphes et très peu résistantes à l'hydrolyse.

- Les pectines et extractibles

Les fibres naturelles sont aussi composées de pectines. Ce sont des hétéropolysaccharides de faible masse moléculaire présents de façon prédominante dans la lamelle moyenne, la couche entre les cellules (fibres élémentaires) voisines. Les pectines confèrent aux fibres leur flexibilité. Elles sont très sensibles à l'hydrolyse.

Les fibres contiennent aussi des composés gras (cires, graisses), protégeant les fibres de l'humidité de par leur caractère hydrophobe.

2.1.2.4 Propriétés

Les propriétés des fibres naturelles végétales dépendent de plusieurs facteurs, dont leur teneur en cellulose, qui est un polymère ayant une résistance mécanique très élevée, et de l'angle microfibrillaire, qui représente l'orientation des fibrilles de cellulose dans la paroi majeure (sous-paroi secondaire de volume dominant), par rapport à l'axe de sollicitation [33]. Plus cet angle est faible et plus les propriétés en traction sont élevées. La Table 2-2 résume les propriétés en traction de différentes fibres naturelles ainsi que leur teneur en cellulose et leur angle microfibrillaire. On peut noter que la teneur en cellulose d'une fibre naturelle est généralement comprise entre 40 et 90%, dépendamment de l'origine du végétal.

Table 2-2 Propriétés mécaniques de quelques fibres naturelles comparativement à la fibre de verre [33], [34]

Fibres	Cellulose (%)	Angle microfibrillaire, θ (°)	E (GPa)	A (%)	σ_u (MPa)	ρ (g/cm ³)
Lin	64-71	10	27-91	1.6-5.9	531-3282	1.53
Ramie	83	7.5	61.4-128	1.2-3.8	400-938	1.56
Chanvre	78	6.2	35	1.6	389	1.07
Jute	61-71	8	26.5	1.5-1.8	393-773	1.44
Sisal	67-78	20	9-21	3-7	350-700	1.45
Coco	43	45	4-6	15-40	131-175	1.15
Coton	85-90	-	5.5-12.6	7.8	287-597	1.5-1.6
Verre E	-	-	72-73	3	2000-2400	2.54

E: module de Young, A: allongement à la rupture en traction, σ_u : contrainte à la rupture en traction

L'angle microfibrillaire est également très variable selon la nature de la fibre. En outre, il est intéressant de noter que l'allongement à la rupture, et donc la ductilité, augmente avec l'angle microfibrillaire. Par exemple, les fibres de coco ont, pour un θ de 45°, un allongement à la rupture A compris entre 15-40%, tandis que les fibres de lin se caractérisent par un θ de 10° et un A de 1.6-5.9%. Un angle microfibrillaire élevé permet donc un alignement des microfibrilles lors d'une sollicitation en traction avant la rupture.

Leur structure et leur composition confèrent donc aux fibres naturelles des propriétés mécaniques intéressantes, mais les fibres naturelles ont également d'autres avantages et inconvénients tels que présenté dans la Table 2-3.

Table 2-3 Avantages et inconvénients des fibres naturelles

Avantages	Inconvénients
Faible coût	
Faible densité	Hydrophile
Bonnes propriétés mécaniques	Variable
Biodégradable	Comportement anisotrope
Bilan carbone neutre	Biodégradable
Recyclable	Résistance thermique basse
Isolation thermique et acoustique	Discontinue
Non abrasive	Instabilité dimensionnelle
Ressources renouvelables	

Par ailleurs, certains avantages peuvent devenir des inconvénients dans certains contextes. En effet, le caractère biodégradable est un avantage considérable quand on s'intéresse à la fin de vie du matériau. Par ailleurs, en service, la biodégradabilité

devient gênante et il est nécessaire de protéger les fibres des attaques extérieures (humidité, chaleur, micro-organismes, ultra-violets (UV)).

2.1.3 Les fibres de lin

Le lin est une plante qui fait partie de la famille des Linacées. Le lin est très largement utilisé dans l'industrie agroalimentaire et textile. Ses graines sont une source alimentaire riche en oméga 3. Ses tiges, pouvant atteindre un mètre de haut, contiennent de longues fibres pouvant être tissées et utilisées dans la production de vêtements et autres objets.

Au Canada, le lin est surtout produit pour la culture de ses graines. Entre 300 000 et 800 000 hectares sont cultivés chaque année, principalement en Saskatchewan. Un hectare de culture génère environ 2000 kilogrammes de graines [43]. Les tiges, par ailleurs, ne sont pas très utilisées. Utiliser leurs fibres dans les composites pourrait donc être une bonne manière de valoriser les déchets de lin. De plus, comme l'a montré la Table 2-2, la fibre de lin possède un pourcentage de cellulose très important (64-71%) et celle-ci possède un très haut taux de cristallinité (~65-70% [37]). Ses propriétés mécaniques sont en général meilleures que celles de la plupart des autres fibres naturelles usuelles. La fibre de lin semble donc la meilleure candidate pour remplacer la fibre de verre, au regard de sa résistance à la traction par rapport à sa faible densité.

L'obtention des fibres de lin à partir des tiges nécessite plusieurs étapes. Premièrement, les fibres de lin doivent être séparées de la tige. Cette étape est appelée rouissage. Il s'agit d'une macération des tiges exposées aux radiations UV du soleil, à l'eau et aux micro-organismes, qui permet principalement de ramollir et d'éliminer les composés non cellulosiques et principalement les pectines, qui soudent les fibres à la partie ligneuse de la tige et au sein de faisceaux [44]. Après la récolte des graines, les tiges sont laissées sur le champ ou plongées dans l'eau pendant 2 ou 3 semaines [44]. S'en suit une étape de teillage qui consiste à séparer mécaniquement le bois, l'épiderme de la tige et les parties ligneuses des fibres de lin. On récupère de cette étape des fibres courtes, endommagées par l'action mécanique, appelées étoupe de lin, mais surtout, des fibres longues dans le cas du lin cultivé pour ses fibres.

2.1.4 Les bioplastiques

2.1.4.1 Définition

Le terme bioplastique prête très souvent à confusion, car on a tendance à penser, à tort, que les bioplastiques sont biosourcés, c'est-à-dire issus de la biomasse et qu'ils sont tous biodégradables. Pourtant, ces deux aspects doivent être distingués, car un polymère biosourcé n'est pas toujours biodégradable et un polymère biodégradable n'est pas forcément biosourcé (Figure 2-8).

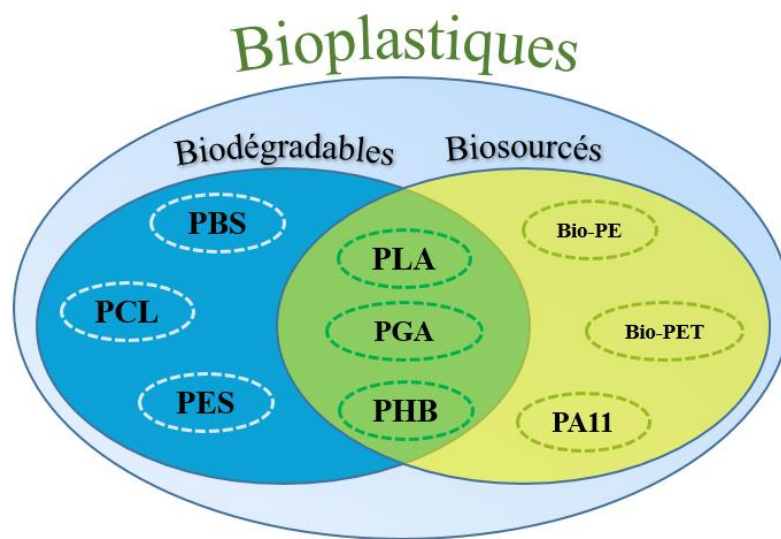


Figure 2-8 Catégories de bioplastiques, inspiré de [45]

Les polymères biosourcés sont des matériaux dérivés de ressources renouvelables et dont les procédés d'extraction et de transformation utilisent une technologie verte.

Ils peuvent être classés en trois catégories :

- Biopolymères synthétisés par les plantes (e.g. cellulose, hémicellulose, lignine, caoutchouc)
- Biopolymères produits par fermentation grâce aux micro-organismes qui se nourrissent naturellement de ce type de monomères (e.g. polyhydroxyalcanoates ou PHAs)
- Biopolymères issus de la polymérisation de monomères naturels obtenus par transformation de ressources végétales (e.g. PLA, synthétisé à partir de l'acide lactique, produit lui-même par fermentation bactérienne de sucres ou d'amidon) [46]

Les polymères biodégradables peuvent se décomposer sous l'effet d'un environnement présentant certaines conditions favorables (température, humidité, UV, atmosphère) ou par l'action de micro-organismes. Comme mentionné précédemment, ils ne sont pas forcément issus de la biomasse, c'est le cas par exemple du polycaprolactone (PCL), du poly(éthylène succinate) (PES) et du poly(butylène succinate) (PBS) qui sont des polymères biodégradables dérivés du pétrole.

2.1.4.2 Propriétés et choix de la matrice

Parmi tous les bioplastiques discutés précédemment, certains se retrouvent dans les deux catégories, biodégradables et biosourcés. C'est le cas du PLA, de l'acide polyglycolique (PGA) et du polyhydroxybutyrate (PHB), qui font partie des bioplastiques les plus communs. Ce sont des polyesters aliphatiques, dont les liaisons ester potentiellement hydrolysables sont responsables de leur biodégradabilité. Comme le montre la Table 2-4, le PLA présente des propriétés thermiques plus intéressantes que le PHB et le PGA. En effet, sa température de transition vitreuse (T_g) est plus haute que celle du PHB et sa température de fusion (T_m) plus basse que celle du PGA, permettant de le mettre en forme avec des fibres naturelles sans les dégrader. Il peut être mis en forme par de nombreuses techniques comme l'extrusion, l'injection, le thermoformage ou même encore, l'impression 3D. Par ailleurs, le PLA est un matériau qui a tendance à s'hydrolyser s'il n'est pas séché avant sa mise en forme à haute température.

Les propriétés mécaniques du PLA sont comparables à celle de certains polymères pétrosourcés couramment utilisés, comme le polypropylène (PP).

Table 2-4 Comparaison des propriétés du polymère PP avec celles de différents bioplastiques [8], [2], [47]

Polymère	eur/kg	T_g (°C)	T_m (°C)	R_m (MPa)	E (GPa)	ε (%)	ρ (g.cm ⁻³)
PP	0.80	-10	176	38	1.7	40	0.946
PLA	1.37-2.75	45-60	150-162	21-60	0.35-3.5	2.5-6	1.21-1.25
PGA	-	35-45	220-233	60-99.7	6-7	1.5-20	1.50-1.71
PHB	-	5-15	168-182	40	3.5-4	5-8	1.18-1.26

Enfin, le PLA est le biopolymère le plus produit à l'échelle industrielle.

2.1.5 Le PLA

2.1.5.1 *Synthèse*

Le PLA est issu de la polymérisation de l'acide lactique, composé provenant de la fermentation bactérienne de certains végétaux comme le maïs, la canne à sucre, la pomme de terre ou encore le blé. Ses rendements de production sont excellents et affichent un taux de conversion amidon-glucose de 90% et sucres fermentés-acide lactique de 85% (Figure 2-9). À titre d'exemple, le PHB présente un taux de conversion de l'amidon en glucose de 90%, mais un rendement de la fermentation des sucres en PHB de 35% [13].

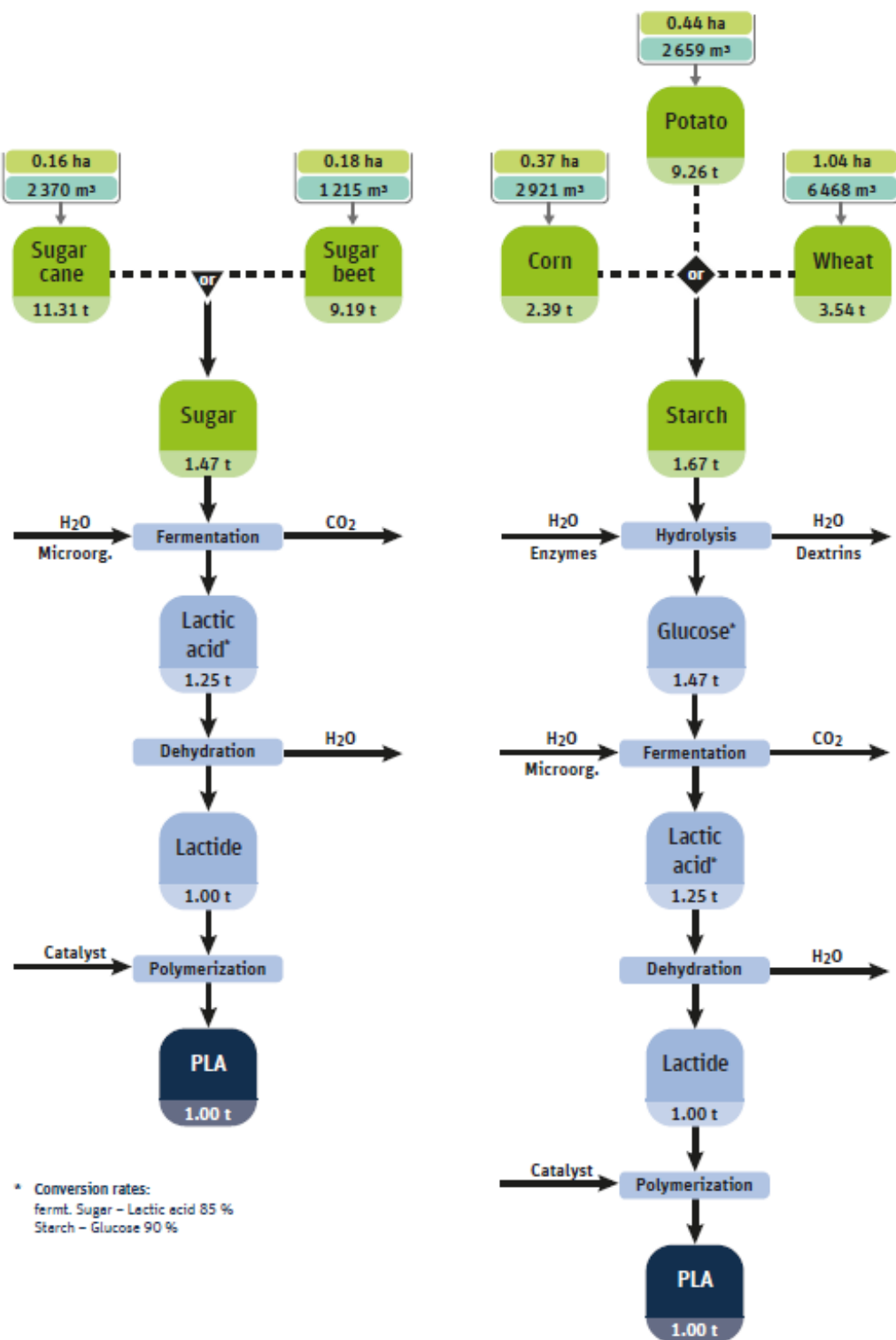


Figure 2-9 Procédés de fabrication du PLA à partir de diverses ressources renouvelables [13]

Il existe plusieurs façons d'obtenir un PLA à hautes masses molaires. La Figure 2-10 présente les deux possibilités :

- La polycondensation de l'acide lactique dont résulte la formation d'un PLA à basses masses molaires, auquel on ajoute des agents couplant de chaînes.
- La polycondensation de l'acide lactique dont résulte un PLA qui sera dépolymérisé ensuite afin d'obtenir des lactides. Ceux-ci seront « repolymérisés » par polymérisation par ouverture de cycle (ROP : Ring Opening Polymerization).

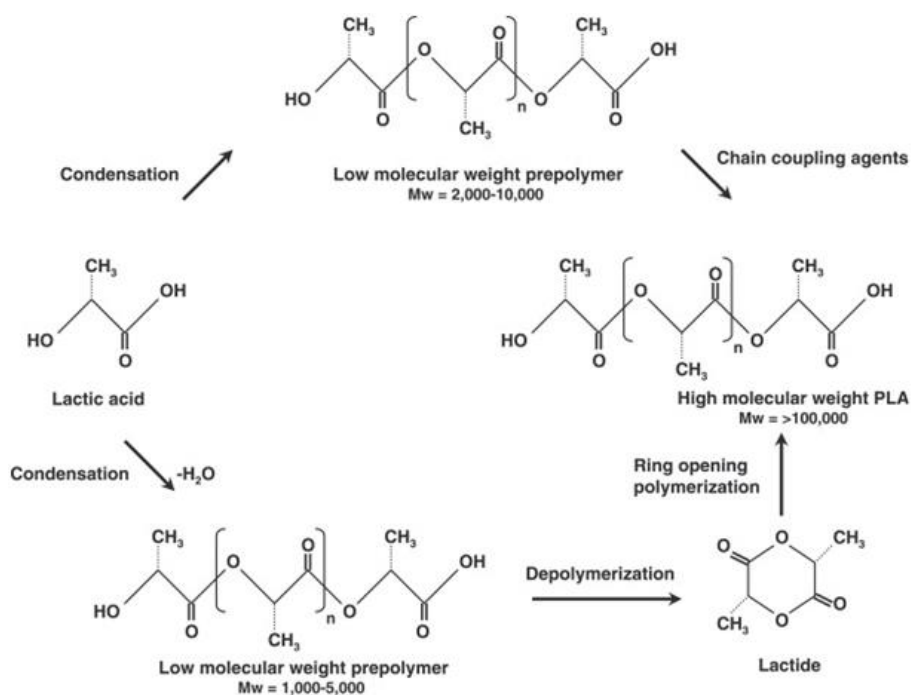


Figure 2-10 Synthèse du PLA [48]

Le monomère du PLA, l'acide lactique, existe sous deux formes isomériques (Figure 2-11), l'acide L-lactique et l'acide D-Lactique. Ces deux différentes formes d'acide lactique conduisent à trois différents isomères du lactide représentés à la Figure 2-11.

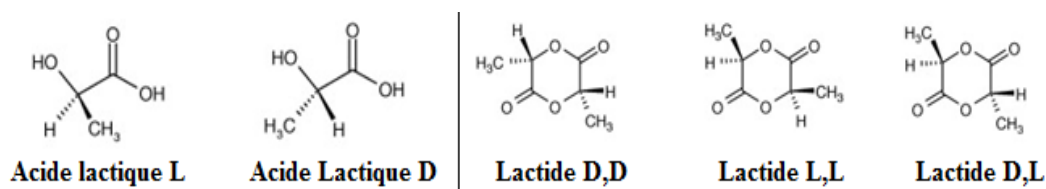


Figure 2-11 Les isomères de l'acide lactique (gauche) et les isomères du lactide (droite) [48]

Le PLA formé à partir de lactides D,D sera donc appelé PDLA, PLLA à partir de L,L-lactides et PDLA à partir de D,L-lactides ou d'un mélange racémique de D,D et L,L-lactides. Le PDLA est un polymère amorphe par manque de stéréorégularité alors que le PLLA et le PDLA peuvent cristalliser. Ajouter une faible concentration de PDLA à une matrice PLLA peut même induire une augmentation de la cristallinité avec une apparition de cristaux stéréocomplexes.

2.1.5.2 Structures cristallines et mécanismes de cristallisation

Le PLA est un polymère thermoplastique semi-cristallin polymorphe possédant 4 phases cristallines dont 2, dites α et α' , sont les plus courantes.

La phase α , de forme orthorhombique, est la phase la plus commune du PLLA. Elle est obtenue sous des conditions de cristallisation « normales » à partir de l'état fondu, vitreux, ou en solution.

Le PLA cristallise à partir de l'état fondu en suivant un mécanisme de germination-croissance conduisant à la formation de sphérolites (Figure 2-12).

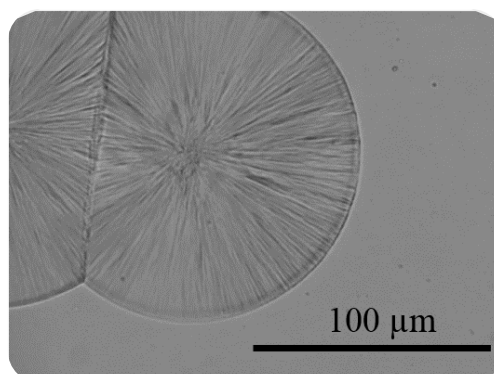


Figure 2-12 Sphérolites de PLA obtenues à partir de l'état fondu et après une cristallisation isotherme à 130°C pendant 40 minutes

Les sphérolites sont composées de plusieurs cristallites radiales qui s'organisent autour d'un centre et croissent pour occuper l'espace libre (en l'absence de sollicitation ou restriction). Les cristallites sont reliées entre elles par des parties amorphes. Une représentation schématique d'une sphérolite est proposée à la Figure 2-13.

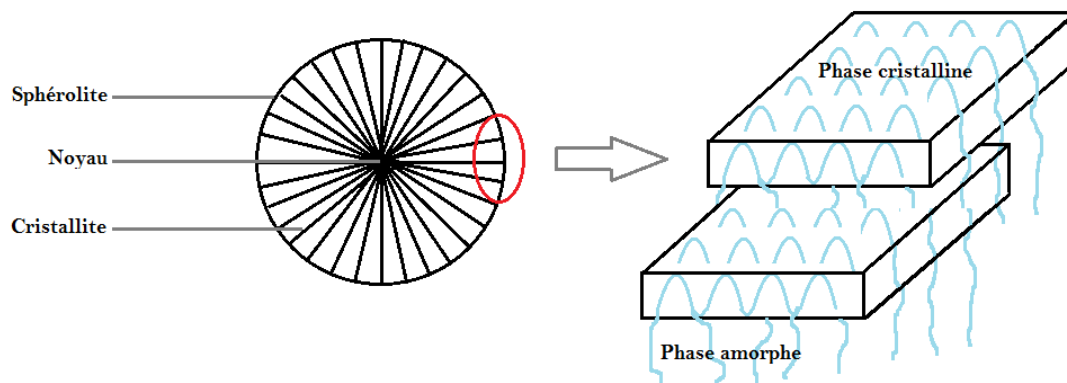


Figure 2-13 Schéma d'une sphérolite et de ses cristallites

La phase α' est une phase α distordue. Zhang *et al.* (2006) [49] ont été les premiers à comparer ces deux formes à l'aide de la diffraction des rayons X aux grands angles (WAXS). Ils trouvent à ces deux formes de légères différences au niveau de la conformation des chaînes et de leur empilement.

Les phases α et α' apparaissent en fonction de la température de cristallisation. Zhang *et al.* (2008) [50] ont montré qu'en dessous de 100°C , la forme α' est prédominante. Entre 100°C et 120°C , les deux phases cristallisent simultanément et au-dessus de 120°C , c'est la forme α qui est prédominante. La Figure 2-14 ci-dessous présente les différentes prédominances de phases en fonction de la température.

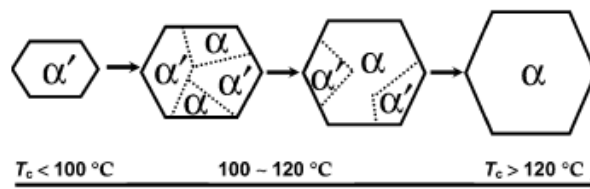


Figure 2-14 Modification des cristaux en fonction de la température [50]

Ils ont aussi observé un petit pic exothermique juste avant le pic de fusion en DSC correspondant à la transition de phase solide $\alpha' \rightarrow \alpha$. Juste avant le pic de fusion, une réorganisation des cristaux désordonnés α' en cristaux ordonnés α prend place.

Le PLA possède une vitesse de cristallisation assez lente. Ainsi, une cristallisation est difficile pour des vitesses de refroidissement supérieures à $10^\circ\text{C}/\text{min}$. Plus la vitesse de refroidissement est élevée et moins les chaînes de PLA ont de temps pour se réorganiser et former une structure cristalline stable.

La germination peut être influencée par la présence de charges ou autres petites particules jouant le rôle d'agents nucléants.

La phase β apparaît lorsqu'on étire le PLA à haute température ou à des vitesses d'étirage élevées. Cette phase présente une maille trigonale selon Puiggali *et al.* [51]. Le passage de la phase α à la phase β se produit efficacement entre 130°C et 140°C.

Le mécanisme et la cinétique de cristallisation ne sont pas les mêmes lorsque le polymère fondu ou à l'état caoutchoutique est soumis à une déformation provoquant l'écoulement. Yamazaki *et al.* ont observé en cisaillement que les cristaux s'arrangeaient de sorte à former une structure fibrillaire, dont les fibrilles contiennent des agglomérats de « shish-kebab », structure représentée à la Figure 2-15 [52]. Les « kebabs » croissent de façon épitaxiale le long des « shishs ».

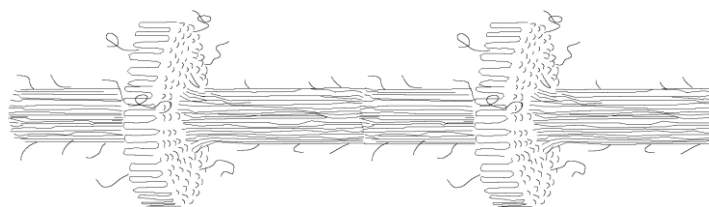


Figure 2-15 Cristallisation shish-kebab induite par écoulement [53]

Le taux de cristallinité augmente avec le pourcentage d'élongation et avec la vitesse d'élongation ou de cisaillement à haute température.

Il existe aussi une forme γ obtenue par cristallisation épitaxiale de chaînes de PLLA et une forme stéréocomplexe obtenue à partir d'un mélange de PLLA et de PDLA en petite quantité.

2.1.5.1 Principaux inconvénients du PLA

Malgré tous les avantages présentés précédemment, le PLA possède aussi quelques inconvénients qui limitent son utilisation.

En effet, le PLA n'est pas souvent mis en œuvre pur, car sa cristallisation est trop lente. Or, le taux de cristallinité est une caractéristique très importante qui conditionne les propriétés mécaniques et de durabilité des pièces finales. Une augmentation de la cristallinité permet, entre autres, d'augmenter la rigidité, la résistance, la température de fléchissement sous charge et la résistance chimique. Des temps de demi-cristallisation compris entre 17 et 45 min ont été rapportés pour du PLA pur

dépendamment de la température de cristallisation et du poids moléculaire du PLA [54, p. 146]. Ces temps de cristallisation sont trop longs et incompatibles avec des applications industrielles à grande échelle. Généralement, les temps de cycle recherchés pour l'élaboration de pièces sont inférieurs à la minute.

De plus, le PLA est fragile et cassant [14]. Ce manque de ductilité et de ténacité rend son utilisation difficile et rend d'autant plus nécessaires sa modification et son renforcement. Ces désavantages combinés à son prix plus élevé que celui des polymères pétrosourcés couramment utilisés comme le PP, mettent le PLA au second plan par rapport à ces derniers.

Il paraît donc nécessaire d'améliorer les propriétés thermomécaniques du PLA en se focalisant, d'une part, sur l'augmentation de sa vitesse de cristallisation et la maximisation de son taux de cristallinité et, d'autre part, sur son renforcement.

2.1.5.2 Solutions existantes

La nucléation hétérogène par ajout de particules étrangères à la matrice est une méthode assez répandue pour augmenter la cristallinité et la vitesse de cristallisation du PLA. L'ajout de charges comme du talc, du stéarate de sodium ou encore du lactate de calcium a déjà été étudié par Li et Huneault, afin d'augmenter la vitesse de cristallisation et le taux de cristallinité du PLA par leur effet nucléant. Seul l'ajout de talc (1%) a engendré des résultats significatifs, avec un pic de cristallisation beaucoup plus fin et une enthalpie de cristallisation plus élevée que celle du PLA pur [16]. L'ajout de talc a permis d'atteindre des temps de demi-cristallisation inférieurs à 1 min (24 s à 115°C) dans l'étude de Ke et Sun [55]. Harris et Lee ont utilisé des agents nucléants (talc et éthylène bis-stéaramide (EBS)) afin d'accélérer et augmenter la cristallinité de leurs pièces [56]. Ils ont presque doublé le taux de cristallinité du PLA et ont fortement diminué le temps de demi-cristallisation (de 38.2 à 0.6 min à 115°C). Le traitement thermique du PLA nucléé et pur a aussi permis d'augmenter sa cristallinité à un niveau maximum de 42%. Cette approche a permis de réduire les cycles d'injection et de ne pas compromettre les cadences de production.

Cependant, Li et Huneault ont montré que l'amélioration du taux et de la cinétique de cristallisation était encore plus efficace en combinant les agents nucléants à des plastifiants (polyéthylène glycol (PEG) et 2-acétoxy-1,2,3-propanetricarboxylate de triéthyle (ACT)), surtout pour des vitesses de refroidissement élevées [16]. En résumé,

les agents nucléants permettent une germination efficace et l'apparition de nombreux nucléi et les plastifiants favorisent la croissance cristalline, en facilitant la mobilité moléculaire. La combinaison des 2 effets conduit à un PLA plus ductile [57].

Les renforts fibreux ont aussi un grand intérêt dans le renforcement du PLA. Dans le cas de certains composites à base de fibres naturelles ou autres renforts non sphériques, un phénomène particulier a été observé. Il s'agit de la transcrystallisation, qui est la cristallisation de cristaux à chaînes repliées perpendiculairement à l'axe des fibres (Figure 2-16).

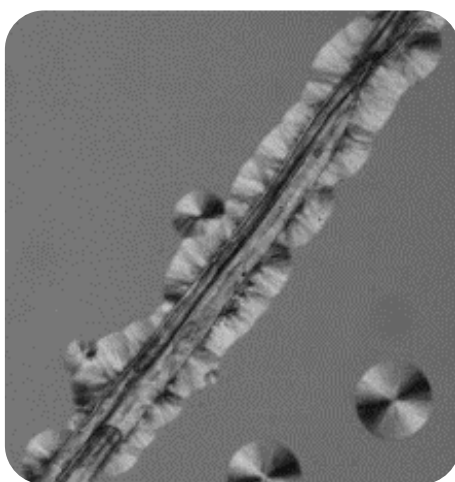


Figure 2-16 Phénomène de transcrystallisation [19]

Wang *et al.* ont montré que les fibres de sisal avaient un grand pouvoir nucléant pour la transcrystallisation du PLA [19]. Xia *et al.* ont observé ce phénomène avec leurs composites PLA/fibres courtes de lin. Ils ont conclu que la transcrystallisation permettait de limiter la croissance de craquelures lors de sollicitations mécaniques. Cela augmentait la résistance de l'interface entre les fibres et la matrice. Aussi, par rapport au PLA pur avec des sphérolites de grande taille, la présence de fibres a donné lieu à des sphérolites deux fois plus petites. Les petites sphérolites réduisent la fragilité du matériau et augmentent l'élongation à la rupture et la résistance à l'impact [58].

De manière générale, la présence d'interfaces augmente la ténacité des matériaux, car elles émolissent le fond de fissures et dissipent l'énergie de celles-ci. D'un autre côté, les propriétés des fibres elles-mêmes (e.g. module de Young, résistance à la traction) vont jouer sur celles du composite dans le cas d'une adhésion dite « correcte ». Dans l'étude de Bledzki *et al.*, le renforcement d'une matrice PLA avec 30% en masse de

fibres d'abaca a augmenté à la fois le module d'élasticité et la résistance à la traction d'un facteur 2.4 et 1.2, respectivement [17]. La résistance à l'impact du PLA/abaca a été améliorée par un facteur 2.4.

En plus d'augmenter les propriétés du composite final, les fibres naturelles ajoutées au PLA diminuent la quantité de matrice nécessaire en jouant le rôle d'agents de remplissage, diminuant ainsi le coût des pièces.

2.1.6 Les composites lin/PLA

Beaucoup de recherches portent sur l'élaboration de composites lin/PLA dans le but de remplacer les composites usuels pétrosourcés à renforts synthétiques. Bodros *et al.* ont même montré que les composites lin/PLA avaient un avenir pour des applications structurelles [59]. En effet, la résistance à la traction et le module spécifiques de leur composite lin/PLLA se sont révélés très proches de ceux de leurs composites polyester/fibre de verre.

Cependant, les fibres naturelles et la matrice n'ont pas une compatibilité optimale, comme le montre la Figure 2-17 ci-dessous. Que ce soit sous forme de tissus ou de fibres courtes, la matrice et les fibres ont très peu d'interactions.

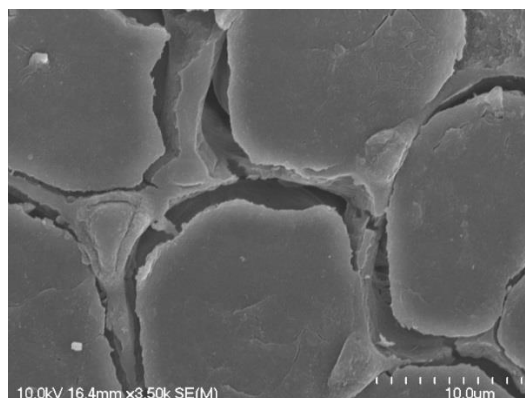


Figure 2-17 Cliché MEB d'un composite lin/PLA

Ce manque d'adhésion a d'ailleurs déjà été observé dans plusieurs études. Bax et Müssig ainsi qu'Oksman *et al.* ont réalisé des composites lin/PLA et ont obtenu les propriétés listées en Table 2-5:

Table 2-5 Propriétés de quelques composites lin non modifié/PLA

Auteurs	Mise en oeuvre	Pourcentage massique de fibres (%)	Module d'élasticité (GPa)	Résistance à la traction (MPa)	Résistance à l'impact (kJ/m ²)	Réf
Oksman <i>et al.</i>	Extrusion	0	3.4	50	~14.5	[60]
		30	8.3	53	-	
		40	7.3	44	~11.5	
Bax et Müssig	Thermo-compression	10	3.9	42.7	10.0	[15]
	Broyage	20	5.1	49.2	10.5	
	Injection	30	6.3	54.2	11.1	

Oksman *et al.* ont conclu que l'adhérence doit être améliorée pour optimiser les propriétés mécaniques des composites PLA/lin. En effet, on remarque que le module d'élasticité augmente avec l'ajout de fibres par rapport à la matrice seule, ce qui est logique, car les fibres de lin sont plus rigides (70-80 GPa dans leur cas) [60] mais cette augmentation ne suit pas la loi des mélanges. Il en est de même pour l'étude de Bax et Müssig [15]. Aussi, dans les deux études, la résistance à la traction augmente peu, malgré la très haute résistance des fibres de lin seules (600-1000 MPa) et diminue même dans certains cas, témoignant d'un mauvais transfert de charges. Les analyses morphologiques ont abondé dans ce sens, révélant une faible adhésion, de nombreux défauts, trous et déchaussements de fibres.

Il est donc nécessaire d'intervenir au niveau de l'adhésion interfaciale pour augmenter les propriétés mécaniques des composites lin/PLA.

2.2 Compatibilisation des fibres et de la matrice

Comme mentionné précédemment, les renforts issus de fibres naturelles présentent quelques inconvénients qui peuvent inverser l'effet souhaité lors de leur utilisation dans les composites à matrices polymériques. Les fibres naturelles et les matrices polymères sont généralement peu compatibles, ceci étant dû souvent à une différence de polarité des deux éléments, quand la matrice polymère est apolaire (PE, PP), ou à une faiblesse des liaisons créées entre la matrice et les fibres, comme avec le PLA. Heinemann et Fritz relèvent en effet que les interactions entre le PLA et les fibres naturelles devraient être meilleures qu'avec une matrice PP, car le PLA est plus hydrophile et, pourtant, l'interface n'est pas assez bonne pour assurer un bon transfert de charge [61]. Il est

possible de jouer sur la modification des deux éléments, à savoir, la matrice ou les fibres.

2.2.1 Modification de la matrice

2.2.1.1 Agents de compatibilisation

En général, quand il s'agit de modifier la matrice, des agents de compatibilisation sont directement ajoutés à l'étape de mixage.

Fowlks et Narayan ont utilisé du PLA fonctionnalisé par de l'anhydride maléique (AM ou MA), un monomère polaire très réactif [62]. La réactivité de l'AM (Figure 2-18) provient de la réactivité radicalaire de la double liaison et de la réactivité fonctionnelle de l'anhydride cyclique. Une fois greffé, l'AM sert de pont entre le PLA et le renfort.

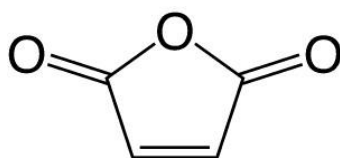


Figure 2-18 Molécule d'anhydride maléique (AM ou MA)

Fowlks et Narayan représentent la réaction entre le PLA greffé d'anhydride maléique (MAPLA) et une particule de talc d'un côté et le PLA pur de la matrice de l'autre côté par la Figure 2-19:

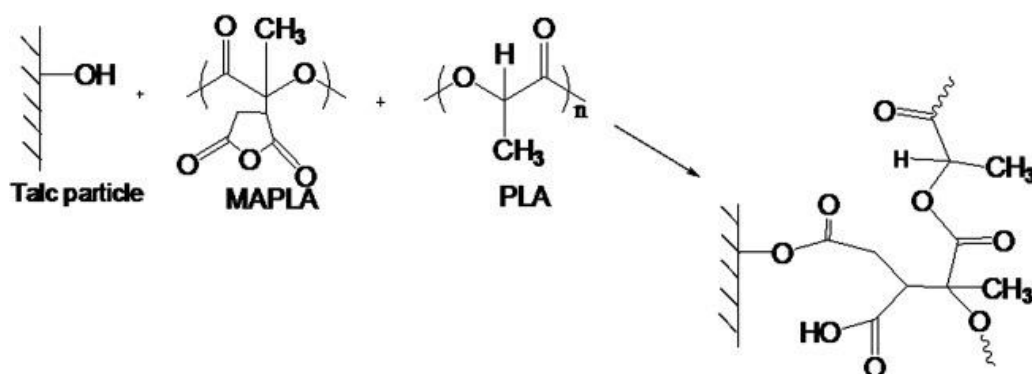


Figure 2-19 Réaction entre l'anhydride maléique (MA), le PLA, une particule de talc et le reste de la matrice [62]

On imagine donc très bien une telle réactivité avec des fibres naturelles dont la surface est couverte de groupements hydroxyl ($-OH$). Cela a déjà d'ailleurs été étudié sur des fibres de kenaf, de paille de blé, de fibres de noix de coco et de jute, entre autres [18], [63]. Dans le cas de composites PLA/paille de blé, Nyambo *et al.* ont observé une

augmentation respective de la résistance à la traction et à la flexion de 20 et 14% grâce à la modification de la matrice par greffage d'anhydride maléique en extrusion réactive [18].

2.2.1.2 Traitements thermiques

Faire subir des traitements thermiques à la matrice PLA pourrait permettre de modifier les propriétés de composites à base de fibres.

En effet, la cristallisation de la matrice et le phénomène de transcristallisation peuvent être à l'origine de modifications des propriétés des composites renforcés de fibres. Chen et Hsiao [64] ont étudié la transcristallisation de différentes matrices sur une variété de fibres. Leurs tests de microarrachage, qui mesurent la force de liaison interfaciale entre la fibre et la matrice, ont montré des augmentations de plus de 40% pour divers systèmes monofilamentaires avec interface transcristalline par rapport aux systèmes sans transcristallisation. À l'inverse, Ogata *et al.* ont montré que la force de liaison n'était pas directement liée à la formation d'une structure transcristalline [65].

L'efficacité de transfert de contrainte du composite dépend des propriétés interfaciales et, donc, dans le cas de composites à fibres transcristallisées, des interactions physiques ou chimiques entre deux interfaces: l'interface zone transcristalline/fibre et l'interface zone transcristalline/sphérolites voisines (Figure 2-20). Sanadi et Caulfield [66] ont montré que, pour des systèmes non modifiés chimiquement, l'interaction entre les fibres et la zone transcristalline se limite aux forces dispersives, aux effets topographiques et aux contraintes normales de retrait. Dans le cas d'ajout d'agents de couplages, il y a des facteurs supplémentaires de covalence et des interactions acide-base qui dépendent des molécules qui font le pont entre les fibres et le polymère. La défaillance de l'interface peut se produire soit à l'interface fibre/zone transcristalline, soit à l'interface zone transcristalline/sphérolites voisines.

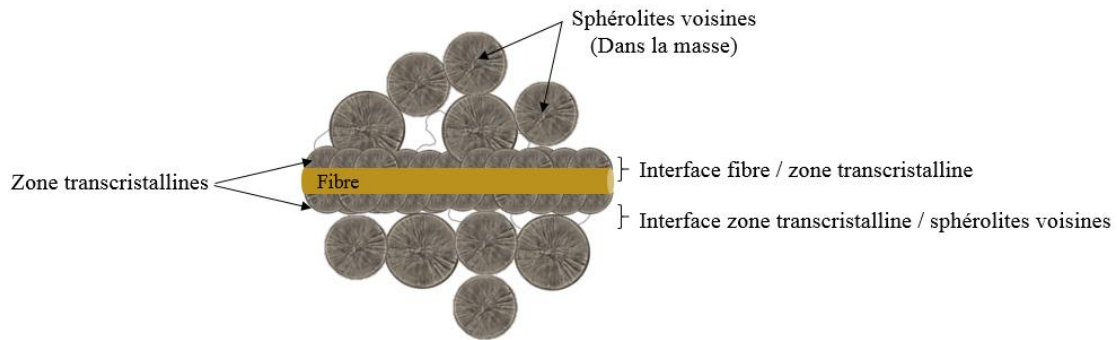


Figure 2-20 Schéma des interfaces engendrées par la formation de zones transcristallines

En résumé, une mauvaise compatibilité chimique entre les fibres et la matrice engendrerait certes une transcristallisation, mais de moindre adhérence avec la fibre. Un traitement thermique de la matrice serait donc envisageable, mais cela à la suite d'une modification chimique de la fibre.

2.2.2 Modification des fibres

La modification des fibres est réalisée selon deux stratégies différentes:

- Diminuer le nombre de groupements alcools en surface pour faire baisser la polarité des fibres afin de les rendre plus compatibles avec les matrices polymères, généralement apolaires
- Libérer plus de sites alcools réactifs des composés qui les recouvrent (cires, hémicelluloses, lignines) pour les faire réagir avec d'autres traitements, plus compatibles avec la matrice

Il existe différents types de traitements, qui peuvent être physiques ou chimiques.

2.2.2.1 Traitements physiques

La principale modification physique des fibres naturelles existante est le traitement plasma.

Un plasma est un gaz ionisé par un apport d'énergie dans le but de réorganiser la structure électronique des atomes et molécules qu'il contient, pour produire des espèces (atomes/molécules) et des ions excités. L'énergie est d'abord transmise aux électrons du gaz, car ce sont les plus mobiles. Ils transmettent ensuite cette énergie aux autres espèces par collision [67]. Une décharge d'ions positifs est ainsi créée et peut être

envoyée sur tous types de surfaces, dont celle des fibres naturelles, pour les rendre plus réactives.

Plusieurs raisons peuvent mener à l'utilisation du traitement plasma :

- le nettoyage de surface, qui favorise l'adhérence et l'action des agents de couplage
- l'ablation ou l'attaque (dégradation) d'un matériau, qui résulte en une surface plus rugueuse, favorisant l'adhésion physique (pincement)
- la réticulation ou la ramification de matériaux à la surface qui peuvent renforcer la couche superficielle
- la modification de la structure chimique de surface et l'introduction de radicaux libres [68]

Il en découle donc une multitude de techniques, faisant varier la pression (basse pression, pression atmosphérique), la fréquence (basse fréquence (LF: 50-450 kHz), radiofréquence (RF: 13.56 ou 27.12 MHz), micro-ondes (MW: 915 MHz ou 2.45 GHz)), la puissance (de 10 à 5000 watts), la température, le gaz, l'équipement utilisé ou encore la source d'énergie [69].

Les plasmas à basse pression sont surtout utilisés dans l'industrie microélectronique.

Il existe plusieurs types de plasmas atmosphériques et le traitement Corona fait partie des plus communs et des plus anciens. Il a l'avantage de fonctionner sous pression atmosphérique avec pour gaz réactif l'air ambiant. Le système Corona répond en principe aux exigences de fabrication de l'industrie textile, mais il ne permet pas de traiter des objets épais. Il ne traite pas en profondeur et ses effets sont de courte durée [69].

La Figure 2-21 présente le traitement au plasma, avec le dioxygène comme gaz de départ, engendrant différentes réactions permettant de rendre la cellulose plus réactive, notamment par la formation d'acides carboxyliques.

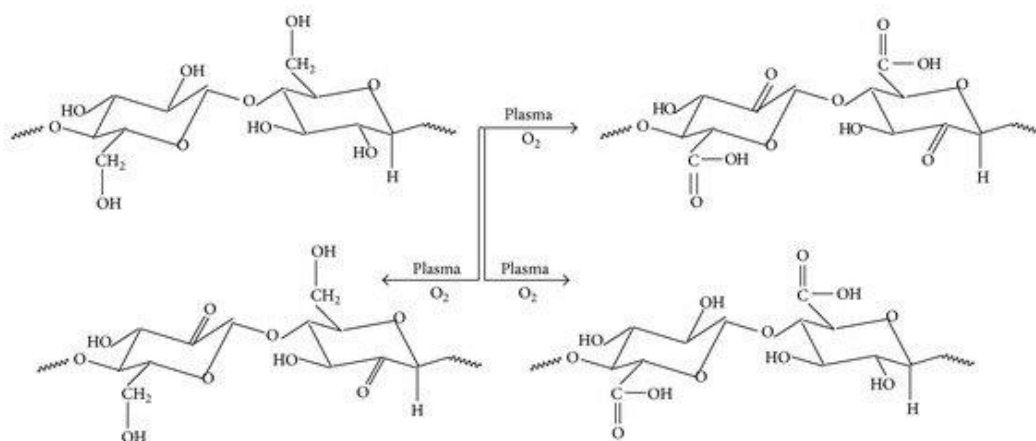


Figure 2-21 Réactions possibles résultant d'un traitement de la cellulose au plasma (oxygène) [70]

2.2.2.2 Traitements chimiques

2.2.2.2.1 Lavage à l'acétone

Les fibres naturelles sont recouvertes de composés gras comme des cires et des huiles. Plusieurs chercheurs utilisent l'acétone afin de solubiliser ces composés gras, par le moyen d'un montage à reflux [25], [29].

2.2.2.2.2 Traitement alcalin ou mercerisation

Traiter les fibres avec de l'hydroxyde de sodium (NaOH) permet de libérer les fibrilles de cellulose de leur ciment de lignines, d'hémicelluloses et pectines et, ainsi, d'activer la surface des fibres [71]. Aydin *et al.* ont étudié ce traitement et ont constaté une transformation de la cellulose I en cellulose II, plus stable thermiquement [72]. Par ailleurs, ils ont observé une forte dégradation des fibres par la soude et une diminution des propriétés des composites due à cette dégradation. Cela peut s'expliquer par la forte concentration en soude de la solution de trempe. En effet, Jacob *et al.* ont travaillé sur l'effet de la concentration sur les propriétés de composites à base de sisal et sont arrivés à la conclusion que 4% NaOH était la meilleure concentration pour augmenter les propriétés des composites sans dégrader les fibres [73].

Li *et al.* mettent en avant deux grands effets du traitement alcalin, ceux-ci étant :

- une augmentation de la rugosité de la surface des fibres permettant une meilleure interaction mécanique
- une augmentation de la cellulose exposée à la surface de la fibre, augmentant le nombre de sites réactifs [20]

Ce traitement chimique est considéré comme l'un des plus simples à réaliser et l'un des moins dispendieux [74].

2.2.2.2.3 Oxydation

La cellulose possède de nombreux groupements hydroxyl en surface dus aux alcools secondaires présents sur les carbones 2 et 3 des AGU et aux alcools primaires sur les carbones 6 des AGU (Figure 2-22).

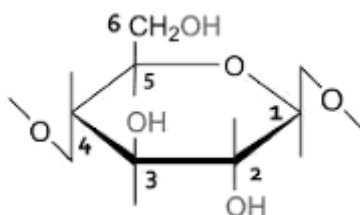


Figure 2-22 Système de numérotation des atomes de carbone dans une AGU de cellulose [75]

Les alcools primaires peuvent être oxydés en aldéhydes puis en acides carboxyliques tandis que les alcools secondaires sont souvent oxydés en cétones. Cela rend la cellulose plus réactive.

Il existe deux types d'oxydation, l'oxydation sélective et non sélective. Comme son nom l'indique, l'oxydation sélective présente un mécanisme connu alors que l'oxydation non sélective est imprévisible. Il a été montré que l'oxydation non sélective engendrait la formation d'une quantité considérable d'acides carboxyliques par rapport à l'oxydation sélective, en moyenne 50% de plus [76]. Cependant, comme l'oxydation non sélective est imprévisible, de nombreux produits sont formés avec des degrés d'oxydation différents et selon différents mécanismes, ce qui peut engendrer dans certains cas, une dégradation très importante des fibres. En effet, certaines réactions d'oxydation engendrent des ouvertures des cycles aromatiques ainsi qu'une dépolymérisation de la cellulose.

Ainsi, l'oxydation sélective paraît plus appropriée dans l'optique de produire des composites à base de fibres naturelles, dont le rôle est celui de renforcer la matrice PLA.

L'oxydation TEMPO fait partie des oxydations sélectives et a déjà montré une bonne efficacité pour augmenter la réactivité des fibres naturelles sans altérer leur structure [77]. Le TEMPO ((2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-1-yl)oxyl) mélangé avec du bromure de sodium (NaBr) et de l'hypochlorite de sodium (NaClO) permet d'oxyder les alcools

primaires présents à la surface des fibres naturelles en acides carboxyliques. Cette réaction est représentée à la Figure 2-23.

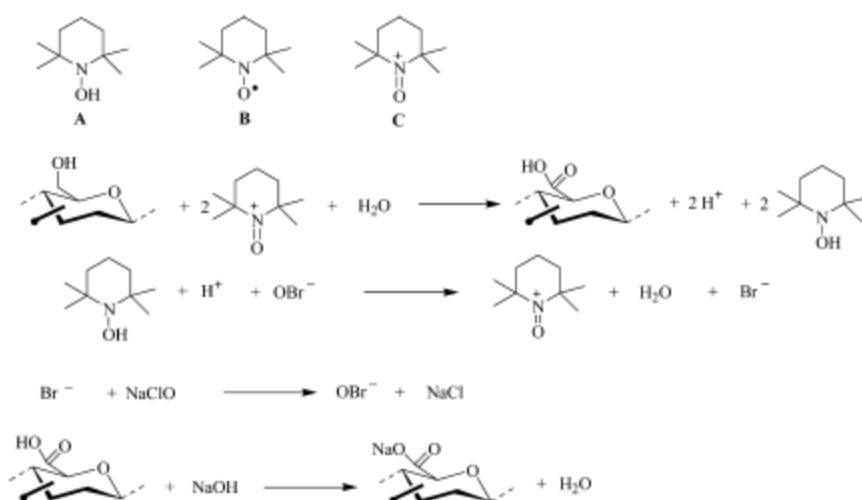


Figure 2-23 Oxydation TEMPO des fibres cellulosiques [78]

2.2.2.2.4 Silanisation

Le traitement au silane consiste généralement à faire tremper les fibres dans une solution d'un silane dilué dans un mélange eau/alcool afin de transformer les groupes alcoxydes en groupes hydroxyl et de former des silanols et des alcools. Les silanols réagissent ensuite avec les groupements hydroxyl de la cellulose des fibres naturelles, formant avec elles des liaisons covalentes stables [79].

Les silanols restants peuvent se condenser avec d'autres groupes silanols pour former des liaisons siloxanes, qui sont des oligomères, mais aussi créer des liaisons hydrogène avec les silanols adjacents. La partie hydrophobe du silane peut interagir avec la matrice en formant des liaisons dépendant de la nature du silane utilisé. De cette façon, le silane crée un pont entre la matrice et la fibre [80].

Hong *et al.* ont étudié l'influence du traitement par silanisation sur des fibres de jute dans une matrice PP [80]. Ils ont observé une meilleure adhésion entre la matrice et les fibres. Ceci s'est manifesté par un mécanisme de rupture différent des composites traités par rapport aux non traités. En effet, les fibres non traitées se sont complètement déchaussées pendant la sollicitation mécanique alors que les fibres traitées se sont déchirées.

Malheureusement, il est difficile d'obtenir un revêtement homogène avec cette méthode, en raison des différentes réactions qui peuvent se produire simultanément. Aussi, ce traitement n'est pas respectueux de l'environnement, les coproduits de transformation des alcoxydes en silanols pouvant être nocifs. C'est le cas avec le triméthoxysilane dont l'hydrolyse produit du méthanol [81].

2.2.2.2.5 Revêtement

Le revêtement consiste à imprégner les renforts dans une solution chimique. Cela permet de recouvrir la surface de ceux-ci et leur conférer une réactivité avec la matrice polymère ou de baisser leur polarité pour éviter le rejet et conférer aux interfaces des propriétés bien spécifiques, dans certains cas. Déposer une couche mince sur les fibres permet un bon transfert de contraintes entre la matrice et les fibres.

2.2.2.2.5.1 Méthodes

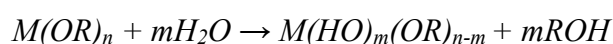
Application par trempage-retrait

Le procédé par trempage-retrait, aussi appelé « dip-coating », est un procédé d'enduction qui consiste tout simplement à tremper les fibres dans une solution chimique pendant un certain temps et à les retirer de la solution à vitesse constante pour assurer une homogénéité du revêtement à la surface. Il peut être assuré manuellement ou de préférence, de façon automatisée.

Procédé Sol-Gel

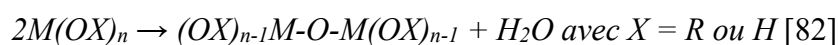
Le procédé Sol-Gel (Solution-Gélification) consiste en une succession de réactions d'hydrolyse-condensation, à température ambiante ou modérée, expliquant son appellation de « chimie douce ». Il s'agit d'une conversion d'alcoxydes $M(OR)_n$ (avec M un atome métallique et R un groupement alkyle C_nH_{n+1}) en solution colloïdale en oxydes correspondants qui peuvent être déposés sur une surface telle que celle des fibres naturelles [82].

Les réactions d'hydrolyse dans le Sol suivent l'équation chimique suivante :



Le pH du Sol est maintenu acide pour favoriser les réactions d'hydrolyse et limiter les réactions de condensation afin que le revêtement sur la fibre soit homogène et ne présente pas d'agrégats. Les fibres sont ensuite trempées dans ce Sol et mises à sécher.

C'est pendant cette étape de séchage que se déroule la majorité des réactions de polycondensation et de transformation du Sol en Gel sur les fibres. Ceci est régi par l'équation chimique suivante :



La limite des réactions de condensation dans le Sol permet d'obtenir une couche mince et homogène d'oxydes sur la fibre une fois celle-ci séchée (Figure 2-24). Ainsi, à titre d'exemple, cette méthode peut s'appliquer au Sol-Gel de dioxyde de titane, où des particules uniformes de TiO_2 en solution conduisent, après gélification, à l'application d'un mince film céramique à la surface d'un substrat. Dans le cas de la Figure 2-24, le substrat est une fibre naturelle.

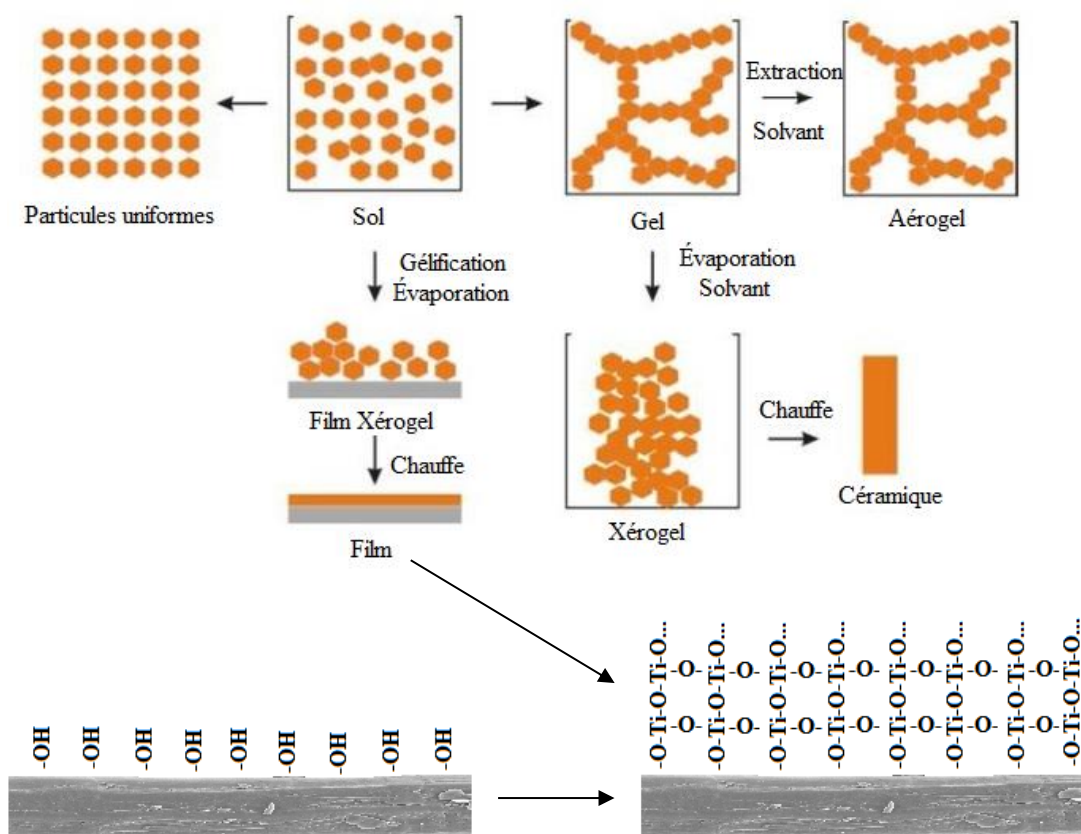


Figure 2-24 Schématisation du procédé Sol Gel et de ses applications [83] et formation d'une couche mince de TiO_2 à la surface d'une fibre naturelle

La méthode la plus courante d'application à la surface des fibres est le trempage-retrait, expliquée plus haut.

2.2.2.2.5.2 Revêtement d'oxydes métalliques

Les oxydes métalliques sont des céramiques, souvent utilisées dans l'industrie textile, car elles confèrent aux fibres des propriétés spécifiques comme la résistance aux bactéries, la capacité de s'auto-nettoyer, la super-hydrophobicité, la protection contre UV ou encore la résistance au feu [29]. Rendre les fibres plus hydrophobes étant l'une des stratégies pour les rendre plus compatibles avec des matrices polymères, revêtir les fibres d'oxydes métalliques semble une technique intéressante.

Boulos *et al.* ont utilisé la technique Sol-Gel pour recouvrir des fibres de lin d'un mince film de dioxyde de zirconium [29]. Ils ont constaté que la solution imprégnait les fibres de façon à permettre un remplissage du lumen, engendrant une absorption d'eau 6 fois inférieure à celle de fibres non traitées. De plus, des mesures d'angle de contact ont prouvé que la fibre traitée était beaucoup plus hydrophobe. En effet, un angle de contact de 107° en moyenne a été déterminé pour les fibres traitées contre 76.2° pour les fibres non traitées, sachant qu'un angle de 90° et plus signifie que la surface est non mouillable avec le liquide considéré, ici, l'eau.

Foruzanmehr *et al.* ont recouvert des fibres de lin d'un film fin de dioxyde de titane (TiO_2) [25]. Ils ont obtenu de bons résultats en termes de propriétés mécaniques des fibres puisqu'ils ont augmenté leur résistance à la traction de 14%. Le TiO_2 est particulièrement intéressant, car il peut s'obtenir sous trois phases cristallines pures, l'anatase, le rutile et la brookite. La phase anatase est la seule à présenter des propriétés photo-induites. Elle s'obtient à une température inférieure à 200°C et le Sol-Gel s'effectue à température ambiante, il n'y a donc pas de risque de dégrader la fibre. La super-hydrophilicité du TiO_2 lui permet de passer d'une nature plutôt hydrophobe à un comportement hydrophile suite à une irradiation UV. C'est pour cela que le TiO_2 peut interagir aussi bien avec des matrices hydrophiles qu'avec des matrices hydrophobes.

Le TiO_2 sous sa forme anatase interagit fortement avec les groupements acide carboxylique et ions carboxylate et peut former différents types de complexes [84]. Les groupements formés à la surface des fibres après oxydation TEMPO sont des groupements COONa et il a été prouvé que la formation du complexe à structure bidentée avec le TiO_2 était la plus favorable [85], [86]. Cette structure est schématisée à la Figure 2-25.

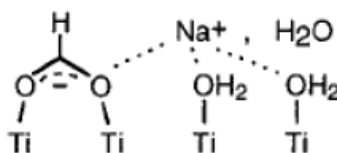


Figure 2-25 Complexation la plus favorable des groupements COONa avec l'anatase [85]

Ce sont des liaisons fortes, entre les liaisons ioniques et covalentes, contrairement à beaucoup d'autres traitements qui induisent des liaisons plus faibles (i.e. hydrogène, van der Waals).

Les traitements aux oxydes métalliques, et particulièrement celui au TiO_2 , permettent donc d'augmenter l'affinité entre les fibres et la matrice de par l'affinité du TiO_2 avec les acides carboxyliques des fibres et du PLA. De plus, le traitement au TiO_2 renforce la fibre en elle-même en la remplissant et la recouvrant d'un matériau céramique.

2.2.2.2.5.3 Revêtements à base de résine époxy

Les résines époxy présentent une structure intéressante, permettant de les envisager pour le traitement des fibres naturelles. Un exemple de composé de base d'une résine époxy est présenté à la Figure 2-26. La présence de groupements hydroxyl leur confère une réactivité avec les fibres naturelles par le biais de ponts hydrogène avec les -OH de leur surface. Les groupements époxy peuvent aussi s'ouvrir pour créer des liaisons fortes avec les groupements hydroxyl des fibres. De plus, leurs nombreux cycles aromatiques permettent de diminuer la polarité des fibres afin d'augmenter leur affinité avec les matrices polymériques. Les fibres en ressortent plus hydrophobes. Gauvin *et al.* ont mesuré les angles de contact de fibres de bambou revêtues d'époxy et ont trouvé que l'angle de mouillage augmentait de façon significative, de 42 à 70°, par rapport à une fibre non revêtue [24].

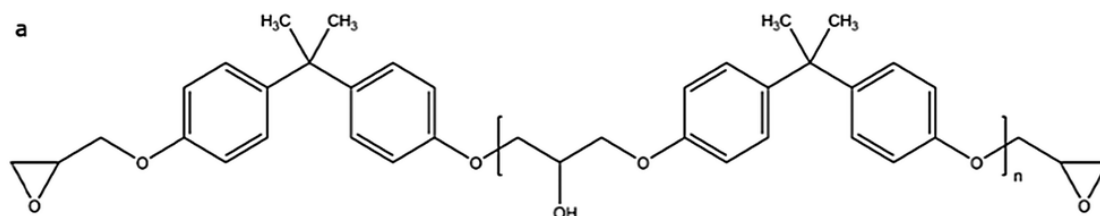


Figure 2-26 Composé de base d'une résine époxy: l'éther diglycidyle de bisphénol A [87]

Beaucoup de recherches portent sur l'élaboration de composites à base de fibres naturelles dans une matrice époxy. En revanche, très peu se sont intéressées au

revêtement de fibres par une mince couche d'époxy pour rendre les fibres plus compatibles avec une matrice écologique. De plus, il est possible de synthétiser des résines époxy à partir d'huiles végétales, et notamment celle de soja, ce qui permettrait l'obtention de composites 100% biosourcés [88].

2.2.2.2.5.4 Intérêt des nanoparticules

L'ajout de nanoparticules au revêtement est un moyen d'améliorer les propriétés des composites polymériques à renforts de fibres. Cela se fait déjà pour renforcer les fibres de verre, par exemple, qui présentent en général des défauts de surface, créés pendant la fabrication et/ou la manipulation. Pour le verre et d'autres matériaux fragiles, ces défauts engendrent des propriétés mécaniques significativement inférieures à leurs valeurs théoriques. Les défauts de surface à l'échelle nanométrique créent des concentrations de contraintes à l'extrémité des fissures [89].

Dans le cas d'ajout de nanotubes de carbone, une amélioration de la résistance en traction a été observée et attribuée au fait que les nanotubes de carbone présents dans le revêtement polymère agissent comme des ponts aux extrémités des défauts de la surface des fibres, ce qui retarde l'ouverture des fissures [90].

Bien que les fibres naturelles ne soient pas aussi fragiles que les fibres de verre, elles présentent aussi des défauts de surface qui peuvent diminuer les propriétés des composites. Dans la recherche de Gauvin *et al.*, des nanoparticules de silice et d'amidon ont été mélangées à un revêtement d'époxy, appliqué sur des fibres de bambou [24]. La résistance à la traction et le module d'élasticité de leurs composites ont augmenté jusqu'à 28%. Les nanoparticules ont considérablement amélioré les propriétés interfaciales en flexion et en traction (jusqu'à 25%).

En résumé, ajouter des nanoparticules à haut module dans un revêtement augmente les propriétés du revêtement en lui-même, mais aussi celles du composite final, en augmentant la ténacité à l'interface et, donc, en limitant la propagation de fissures.

2.3 Des « déchets » et extractibles à haut potentiel

2.3.1 La lignine Kraft

La lignine est un des composants majeurs du bois avec l'holocellulose, combinaison de la cellulose et de l'hémicellulose (65-70%). Elle est présente en quantité variable, entre 18 et 35%, dépendant de si le bois est dur ou tendre [91]. C'est le second polymère

naturel le plus disponible sur terre, après la cellulose. La lignine participe à la tenue mécanique du bois, mais aussi à sa résistance à l'humidité, car elle est assez hydrophobe.

Comme décrit dans la partie 2.1.2.2, les monomères de la lignine sont reliés entre eux par des liaisons éther et carbone-carbone pour former un réseau tridimensionnel. La lignine possède des groupements chimiques tels que des cycles aromatiques, des groupes alcool phénoliques et aliphatiques et des groupes méthoxy qui sont des sites possibles pour des modifications ou réactions chimiques [92].

La lignine est extraite du bois dans l'industrie des pâtes et papiers, car sa présence induit le jaunissement du papier au soleil. Le procédé Kraft est le procédé de transformation du bois en pâte à papier le plus répandu. Ce traitement permet d'extraire, entre autres, la lignine et l'hémicellulose du bois dans un mélange d'eau, d'hydroxyde de sodium, et de sulfure de sodium, appelé liqueur blanche. Il en résulte une pâte constituée principalement de fibres de cellulose et de la liqueur noire. La liqueur noire est le principal déchet produit lors de ce procédé de mise en pâte. Elle est constituée d'environ 60% de composés organiques, principalement de la lignine. Cette lignine peut être précipitée, neutralisée avec une solution acide et séchée pour obtenir la lignine Kraft sous forme solide [93], [94]. Le procédé Kraft est une méthode de mise en pâte assez agressive, qui expose le bois à des valeurs de pH élevées et à des températures supérieures à 160°C pendant 2 à 3 heures [95]. La lignine extraite de la liqueur noire présente alors la structure proposée à la Figure 2-27.

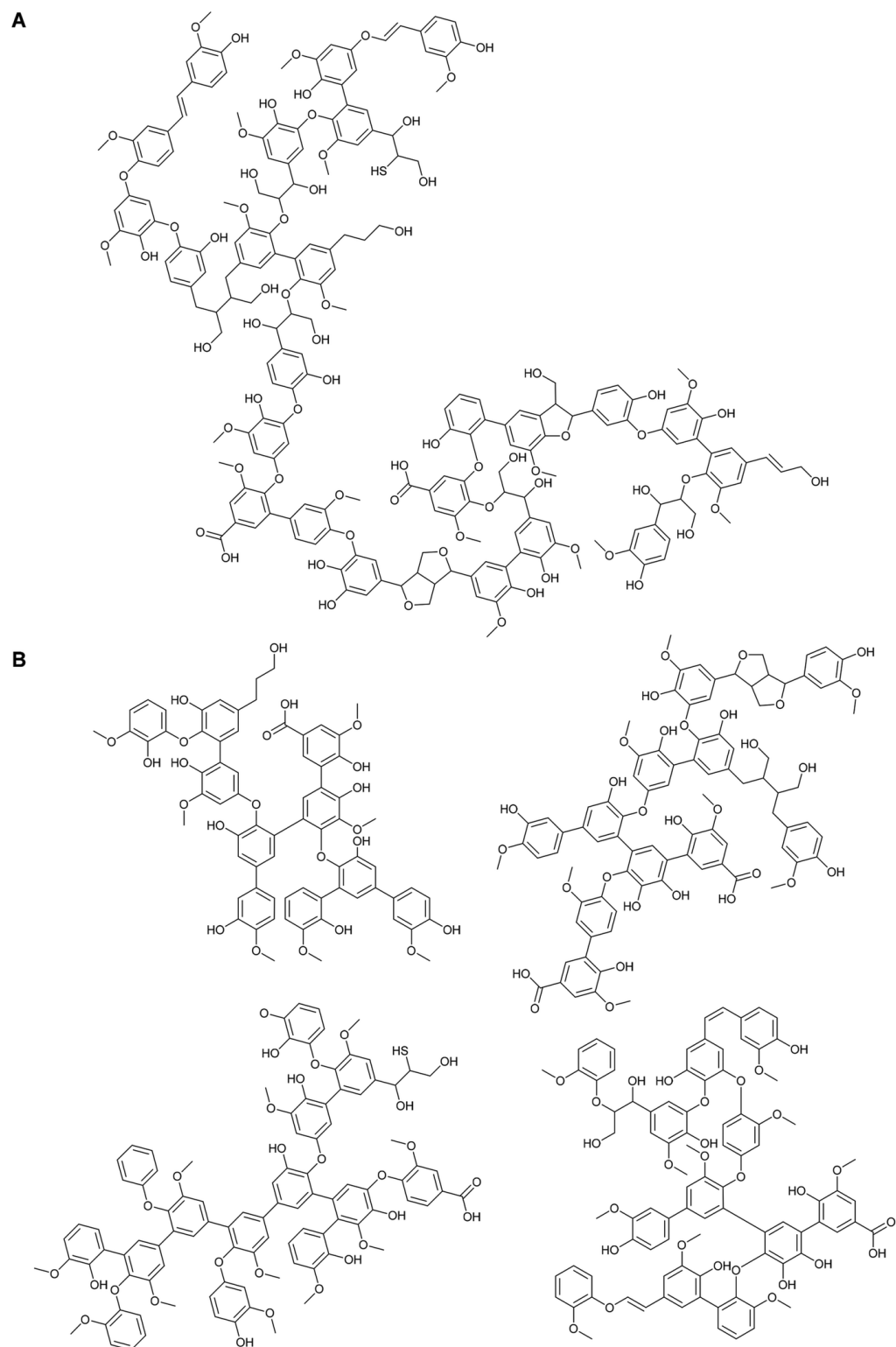


Figure 2-27 Structure de la lignine Kraft issue du bois tendre proposée par [95] A) fraction insoluble dans l'acétone B) fraction soluble dans l'acétone

L'hétérogénéité inhérente à la lignine native est aggravée par la diversité et la complexité chimique des procédés de délignification appliqués. Dans un échantillon de lignine Kraft en poudre, Crestini *et al.* ont trouvé un degré de polydispersité assez élevé

($M_w/M_n=4.3$ avec $M_n=1400\text{g.mol}^{-1}$ et $M_w=6000\text{g.mol}^{-1}$). Aussi, environ 70% de cet échantillon étaient soluble dans l'acétone tandis que les 30% restant ne l'étaient pas. La fraction insoluble dans l'acétone présente un poids moléculaire plus élevé que la fraction soluble dans l'acétone, qui est composée d'oligomères polyphénoliques de poids moléculaire inférieur, mais étant beaucoup plus ramifiés [95].

Malgré son hétérogénéité, la lignine Kraft possède des groupements fonctionnels réactifs comme des acides carboxyliques, des groupements phénols et des aldéhydes. De plus, il est possible d'isoler une lignine plus homogène à l'aide de solutions chimiques à base d'acétone (fractionnement).

De nos jours, la lignine Kraft est utilisée pour son pouvoir calorifique, mais ses propriétés pourraient lui permettre d'être valorisée dans des produits de plus haute valeur ajoutée. C'est pourquoi il est très intéressant, économiquement et écologiquement, de trouver un intérêt à utiliser la lignine Kraft. Elle pourrait notamment être utilisée comme revêtement des fibres de lin pour les rendre plus hydrophobes et plus compatibles avec les matrices polymères.

2.3.2 Les tanins

Les tanins sont des polyphénols hydrosolubles d'origine végétale de poids moléculaires variant entre 500 et 3000 g.mol^{-1} [96]. On les retrouve dans différentes parties des plantes telles que les fruits, les gousses, les galles, les feuilles, l'écorce, le bois et les racines [96]. Leur astringence leur confère un rôle de protection des plantes, les rendant difficilement assimilables par les différents organismes vivants.

Ils sont classifiables en deux catégories :

- Les tanins hydrolysables
- Les tanins condensés

et leur structure est représentée à la Figure 2-28:

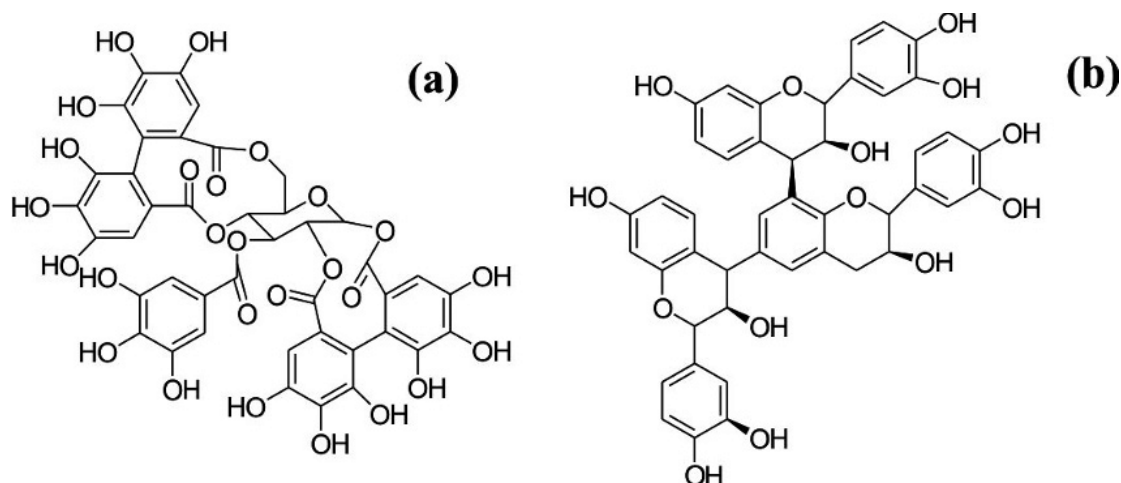


Figure 2-28 Structure chimique des tanins (a) hydrolysables (b) condensés [97]

Les principales sources industrielles de tanins condensés sont l'écorce d'acacias et l'extrait de bois de cœur du quebracho tandis que les sources de tanins hydrolysables sont les gousses de tara, l'écorce de châtaignier et les extraits de galle de chêne [98].

Le nom des tanins hydrolysables provient du fait qu'ils s'hydrolysent facilement en présence d'un acide ou d'une base, car ils possèdent des groupements ester, qui lient les phénols aux sucres, comme représenté en Figure 2-28 (a).

Les tanins condensés représentent plus de 90% des 200 000 tonnes de tanins commerciaux produites chaque année dans le monde [99]. C'est pourquoi nous avons décidé de nous intéresser à ce type de tanins, étant disponibles en bien plus grande quantité que les tanins hydrolysables.

Les tanins condensés, ou proanthocyanidines, sont constitués de répétitions d'unités flavan-3-ol liées entre elles par des liaisons intermonomériques de type C-C. On parlera ici plus d'oligomères que de polymères, car le nombre de répétitions est assez faible. Les flavanols appartiennent eux-mêmes à la catégorie des flavonoïdes, possédant un groupement OH en position 3 de l'hétérocycle central C, comme le montre la Figure 2-29.

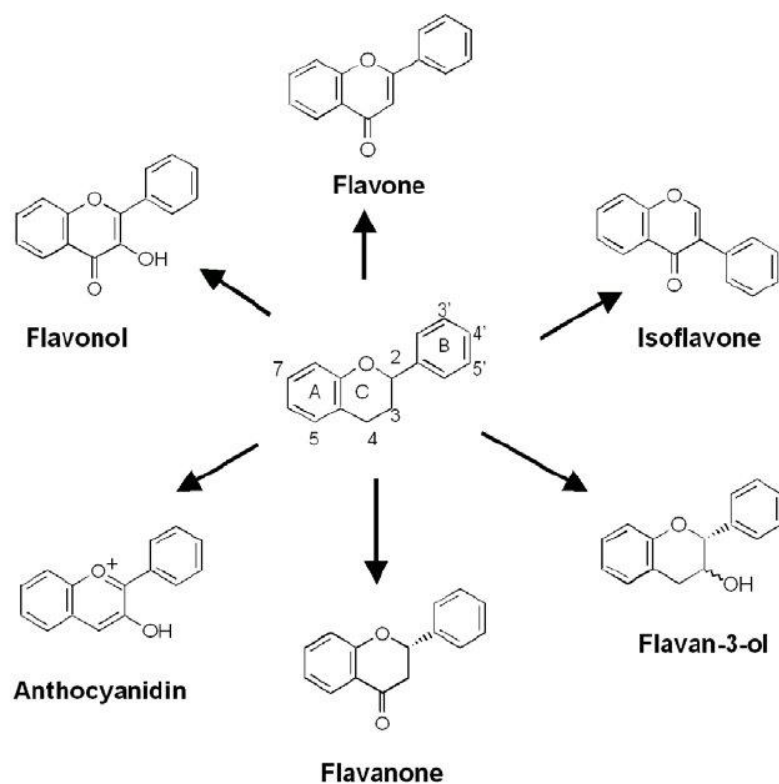


Figure 2-29 Structure des flavonoïdes [100]

Les flavanols sont déclinables en multitudes de composés différents en fonction des substitutions sur les cycles A et B (Figure 2-30 ci-dessous).

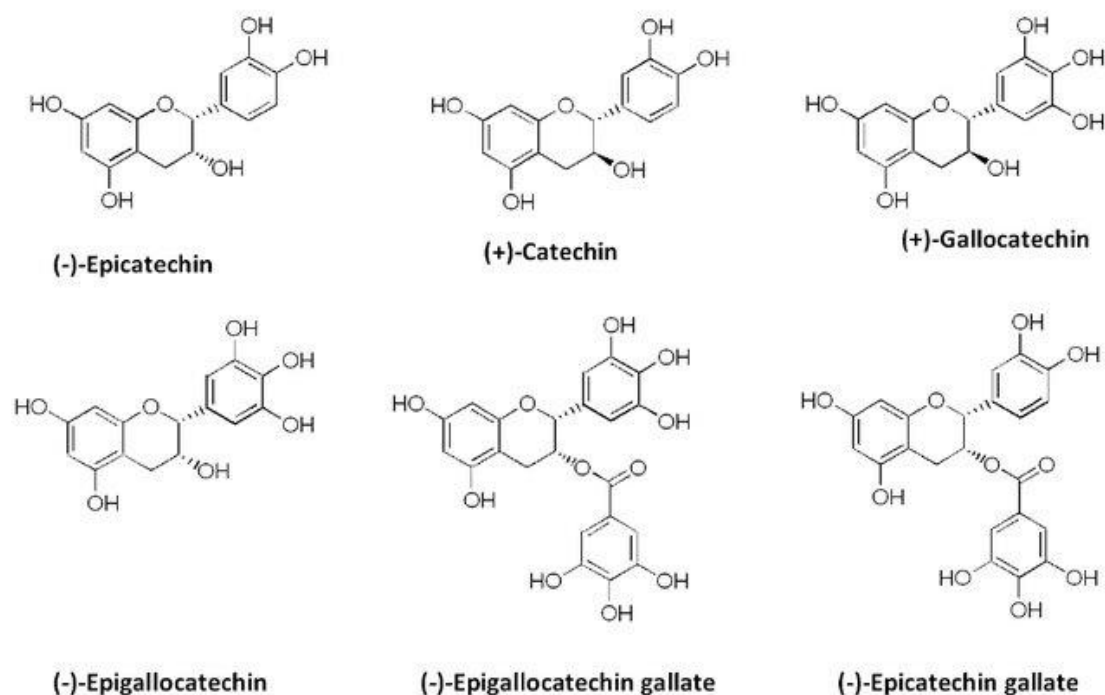


Figure 2-30 Structure des flavan-3-ol [100]

Leur multitude de groupements hydroxyl phénoliques est à l'origine de la formation de complexes avec les protéines, les ions métalliques et des macromolécules comme les polysaccharides [101]. Les proanthocyanidines sont d'ailleurs déjà utilisées dans la production de cuir tanné, d'adhésifs, d'agents de purification d'eau, complexant avec les métaux lourds, et de nombreuses recherches portent sur la possibilité d'utiliser les tanins dans la fabrication de mousses biosourcées, d'agents de conservation du bois, d'inhibiteurs de corrosion, de revêtements de surface en polyuréthane, d'adhésifs époxy, etc. [98], [99]. C'est pourquoi cela laisse présager que les tanins condensés pourraient avoir une haute réactivité avec la cellulose des fibres naturelles.

De par leur grande disponibilité et leur réactivité potentielle avec la cellulose des fibres naturelles, les tanins condensés pourraient constituer une alternative écologique pour traiter les fibres naturelles et les rendre plus compatibles avec leur matrice polymère.

2.4 Durabilité des composites biosourcés

Les composites biosourcés peuvent être soumis à différentes attaques extérieures.

La matrice qui se trouve à l'extérieur et qui protège les renforts peut être soumise à différents facteurs. La dégradation de la matrice suit deux types de processus, physiques et chimiques. Elle peut être induite par exemple par l'irradiation UV, la température, les attaques physico-chimiques (eau, oxygène), et les sollicitations mécaniques. L'irradiation UV est reconnue pour accélérer la dégradation oxydative (photo-oxydation) et mécanique. Dans leur étude, Belbachir *et al.* [102] ont démontré que l'irradiation UV de films de PLA diminuait drastiquement leurs propriétés. Après irradiation, la contrainte au seuil d'écoulement est passée de 36 à 10 MPa et le module d'élasticité de 3880 à 1010 MPa. Cela est dû principalement au fait que l'irradiation UV engendre une scission des chaînes polymères. La matrice présente alors des chaînes plus courtes, moins entremêlées et, donc, moins d'interactions entre ses chaînes. Ces paramètres influent considérablement sur la capacité d'un polymère à se déformer plastiquement et, par conséquent, sur ses propriétés finales.

Le PLA présente aussi une sensibilité à l'humidité de par ses fonctions ester qui peuvent s'hydrolyser. S'en suit une diminution de la longueur des chaînes polymères, directement liée aux propriétés mécaniques, comme dit précédemment. Aussi, tous ces phénomènes de dégradation sont accélérés à haute température.

La présence de fibres naturelles dans la matrice apporte d'autres possibilités de dégradation. L'eau peut pénétrer par capillarité dans les fibres et diffuser dans la matrice, induisant une certaine dégradation. Comme le présente la Figure 2-31, les matériaux composites à base de fibres naturelles se dégradent en présence d'eau selon plusieurs étapes. La fibre gonfle et induit une microfissuration de la matrice. S'en suit un écoulement d'eau par capillarité le long de l'interface fibre/matrice ainsi qu'une possibilité pour l'eau de diffuser dans la matrice. En plus de cela, certains éléments de la fibre sont solubles dans l'eau, ce qui va provoquer une dégradation de la fibre en elle-même et, en finalité, un déchaussement total de la fibre.

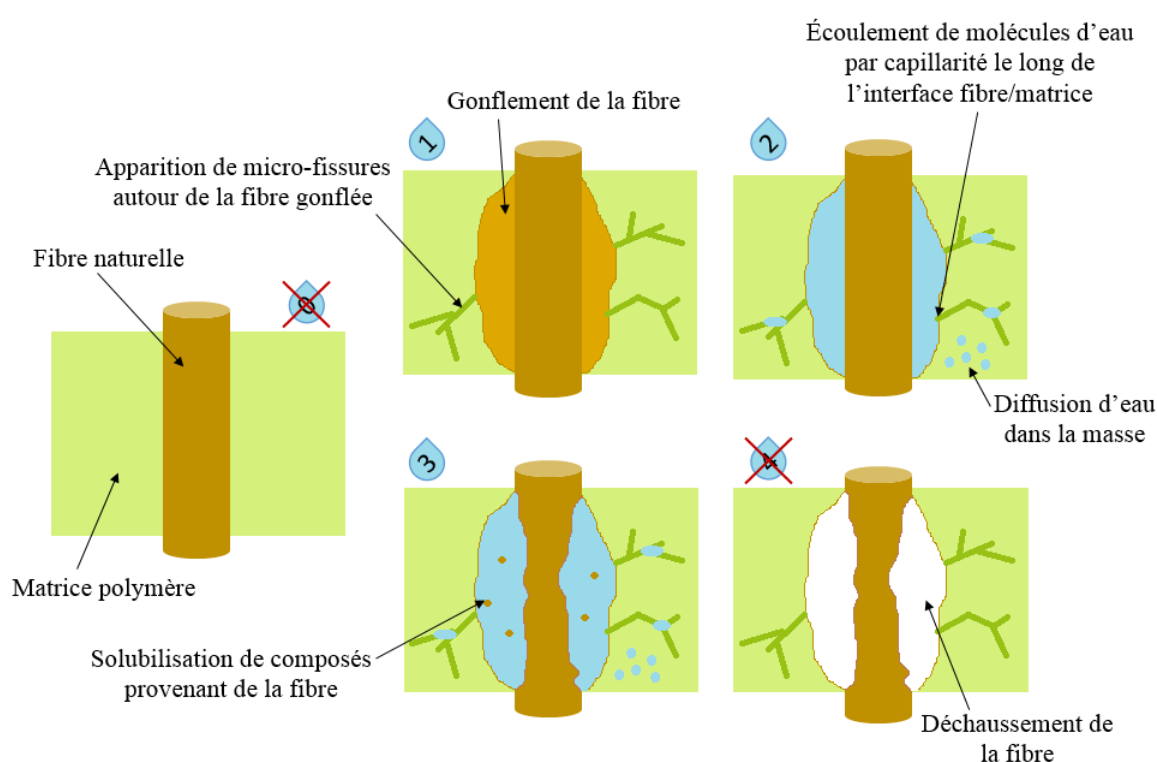


Figure 2-31 Schéma du comportement d'un composite renforcé de fibres naturelles en présence d'humidité d'après [23]

Islam *et al.* ont étudié le vieillissement de composites à base d'empilements de feuilles de PLA et de mats de chanvre [103]. Ils ont créé des composites dont les fibres étaient non traitées et des composites où les fibres ont subi un traitement alcalin. Ils ont utilisé un protocole de vieillissement consistant en une exposition UV ainsi qu'une mise en chambre à humidité contrôlée de 50% à 23°C pour des durées allant de 250 à 1000 h.

Premièrement, une décoloration et un jaunissement ont été observés et attribués à la dégradation des lignines. La matrice PLA a aussi été endommagée par le vieillissement

et des fibres apparentes en surface ont été mises en évidence. Deuxièmement, au niveau de l'absorption d'humidité, ils ont constaté que la matrice seule absorbait peu d'humidité même au bout de 1000 h, mettant en évidence que les fibres naturelles sont en grande partie responsables de l'absorption d'humidité et de la dégradation du composite due à celle-ci. Troisièmement, les propriétés mécaniques ont considérablement chuté avec l'effet du vieillissement accéléré. Une réduction de la contrainte en traction, en flexion, du module de flexion et du module de Young a été observée dans les trois cas à savoir PLA seul, PLA/fibres traitées, PLA/fibres non traitées. Cependant, dans le cas des fibres traitées, on a certes une diminution des propriétés mécaniques, mais celles-ci se stabilisent et restent plus hautes que celles du composite à fibres non traitées et même celles du PLA seul qui finit par devenir trop peu résistant pour être testé.

Ces dégradations des propriétés mécaniques s'expliquent selon eux par une plastification, un effet de gonflement ainsi qu'une dégradation photochimique des matériaux. Aussi, la défibrillation pourrait être une cause majeure de ces dégradations. La lignine étant le liant principal des microfibrilles de cellulose et étant dégradée par le vieillissement accéléré, les microfibrilles de cellulose se désolidarisent et le composite en devient affaibli (une baisse de la cristallinité de la cellulose, mesurée par WAXS, met en évidence la dégradation de celle-ci).

Enfin, au niveau des propriétés thermiques, une baisse significative de la T_g et de la température de fusion a été observée. Par ailleurs, une cristallisation a eu lieu au niveau de la matrice PLA, laissant présager que les chaînes amorphes se sont réarrangées entre elles après le processus de dégradation.

Ce problème d'absorption d'eau est récurrent dans l'étude des composites à base de fibres naturelles et les traitements utilisés aident à réduire ce phénomène, mais il reste encore trop important [104].

CHAPITRE 3. CARACTÉRISATION DES PROPRIÉTÉS MÉCANIQUES ET DE L'ABSORPTION D'EAU DE COMPOSITES À MATRICE PLA RENFORCÉE DE FIBRES DE LIN REVÊTUES D'ÉPOXY/NANOSILICE

Auteurs et affiliations :

Marie Bayart¹, Florent Gauvin², MReza Foruzanmehr², Saïd Elkoun³ et Mathieu Robert^{3*}

¹ Candidate au Ph.D., Carrefour d'Innovations en Technologies Écologiques (CITÉ), Université de Sherbrooke, Québec, Canada J1K 2R1

² Ph.D. Carrefour d'Innovations en Technologies Écologiques (CITÉ), Université de Sherbrooke, Québec, Canada J1K 2R1

³ Professeur, Carrefour d'Innovations en Technologies Écologiques (CITÉ), Université de Sherbrooke, Québec, Canada J1K 2R1

Date d'acceptation: 30 Avril 2017

Statut: Publié

Journal: Fibers and Polymers

Référence : [105] M. Bayart, F. Gauvin, M. R. Foruzanmehr, S. Elkoun, et M. Robert, « Mechanical and moisture absorption characterization of PLA composites reinforced with nano-coated flax fibers », *Fibers Polym.*, vol. 18, n° 7, p. 1288-1295, juill. 2017.

3.1 RÉSUMÉ

Cette recherche vise à améliorer l'interface entre les fibres et la matrice et à limiter l'absorption d'eau de matériaux biosourcés, réduisant ainsi la dégradation des composites lorsqu'ils sont exposés à un environnement extérieur, comme une température et une humidité élevées. Dans cette étude, les fibres de lin ont été traitées avec un revêtement de surface organique contenant des nanoparticules de SiO₂. Ce revêtement était composé d'une dispersion de fumée de silice dans une résine époxy. Un composite a également été fabriqué avec des fibres brutes comme référence ainsi qu'un échantillon de PLA pur. Les composites lin/PLA ont été élaborés par thermo-compression en empilant, de façon alternative, 4 films de PLA et 3 morceaux de tissu de lin. La morphologie et la dispersion du revêtement sur les fibres ont été caractérisées par microscopie électronique à balayage (MEB), diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS) et microscopie électronique en transmission (MET). Un vieillissement accéléré a été effectué sur les 3 matériaux en les plaçant dans un bain d'eau à 50°C jusqu'à saturation pour étudier l'influence du revêtement sur la diffusion de l'eau. Les propriétés mécaniques des différents composites ont été étudiées par des essais de traction (avant et après conditionnement) et de cisaillement court (SBS) afin d'évaluer l'impact du revêtement sur les propriétés interfaciales des matériaux. Les résultats montrent que la surface des fibres a été homogénéisée et qu'une meilleure adhérence a été obtenue grâce au revêtement. Le revêtement des fibres a également permis de diminuer de plus de 10% l'absorption d'eau, de protéger les fibres pendant le conditionnement et de préserver leurs propriétés mécaniques.

3.2 ABSTRACT

This research is intended to improve the interface between the fibers and the matrix and limit water absorption of bio-based material thereby decreasing degradation of the composites when they are exposed to external environment such as high temperature and humidity. In this study, flax fibers were treated with an organic surface coating containing SiO₂ nanoparticles. This coating was a dispersion of silica fume in epoxy. One composite was also made with raw fibers as reference as well as one sample of pure PLA. Flax fibers/PLA composites were manufactured by hot pressing by stacking 4 PLA films and 3 pieces of flax fabric. Morphology and dispersion of the coating on the fibers was observed by Scanning Electron Microscopy (SEM), Small-angle X-ray scattering (SAXS) and Transmission Electron Microscopy (TEM). Accelerated ageing

was carried out on the 3 materials by placing them in a 50°C water bath until saturation to investigate the influence of the coating on water diffusion. Mechanical properties of the different composites were investigated by tensile (before and after conditioning) and short beam shear (SBS) testing in order to evaluate the impact of the coating on the interfacial properties of the materials. The results show that the fibers surface was homogenized and that a better adhesion was reached because of the coating. Coating the fibers also allowed the decrease in water uptake by more than 10% and their protection during conditioning, preserving their mechanical properties.

Key words: Natural fibers coating, Polylactic acid, Green Composites, Interface, Water absorption

3.3 INTRODUCTION

Nowadays, research, development and production of environmentally friendly materials are growing. Many studies deal with the creation of greener materials in order to reduce greenhouse gas emission during processing, use and end of life [1], [3], [4], [106]. The automotive industry already produces composites containing natural fibers for cars interiors such as doors and hood panels [107]. The matrix is generally polypropylene (PP) while kenaf, jute or flax fibers are commonly used as reinforcements [108]–[110].

In Canada, around 800 000 hectares of flax are produced annually to collect seeds. However, stems containing the fibers are either thrown away or burnt. Using these natural fibers could be a great way to valorize agriculture waste. With this in mind, natural fibers and especially flax fibers have been highly investigated as reinforcements for composite materials [111]. They have excellent mechanical properties and could be a good replacement to mostly used synthetic fibers such as glass [112].

Vegetal (cellulosic) natural fibers are renewable, biodegradable and nontoxic materials. They are extracted from different sources such as shells, fruits, stems and leaves. They can be considered as composites themselves because of their composition that incorporates semi-crystalline cellulose (71% in flax, 72% in kenaf, 61-71% in jute [113]) in an amorphous matrix of hemicelluloses and lignin. Cellulose microfibrils are helically wound along the fiber axis to form ultimate hollow cells [114], explaining a low density and a high specific strength [115]. The central tube is also known as lumen, permitting water delivery by capillary action.

However, natural fibers (NF) have two major drawbacks, affecting their dispersion and the interface between them and the matrix. The first issue is the low adherence between cellulosic fibers and polymer matrices. Natural fibers usually contain more than 70% of hydrophilic cellulose, making their surface highly polar because of their many –OH groups, resulting in a poor interfacial bonding with polymer matrices. A weak interface between the matrix and the fibers is shown in Bax and Müssig study resulting from this issue [15]. The SEM pictures of the fracture surfaces of their impact specimens show pulled out fibers and holes, highlighting the poor adhesion.

The second major drawback of natural fibers is their high hydrophilicity due to their hollow structure and their cell wall containing hydrophilic cellulose, as said previously [21]. This drawback affects inevitably the NF-reinforced composites. The gap between the matrix and the fiber is also a cause of water uptake [22]. Water absorption can induce swelling of the material which may generate cracks in the matrix. Islam *et al.* have conducted a study based on accelerated ageing in 50°C water of polylactic acid (PLA)/hemp composites [103]. They concluded that fibers were the main cause of water absorption. Consequently, mechanical properties of the composites were drastically reduced. Joseph *et al.* found that increasing the water temperature up to 70°C increased the water sorption [116]. These are serious issues for long-term applications where composites may be exposed to similar humidity and temperature conditions.

As a consequence, it is crucial to modify the matrix or/and the fibers surface to avoid these phenomena. Several chemical treatments react with the hydroxyl groups present on cellulose surface and therefore, reduce their hydrophilicity [117]. Mercerization decreases fibers surface roughness by dissolving certain components as waxes and lignin and enhances cellulose crystals exposition [118]. Physical treatments like plasma or corona help cleaning the fibers surface, removing some materials of it, and functionalizing them [68].

All these treatments improve the interface between the matrix and the fibers but some issues remain such as their tendency to absorb water [119].

Another possibility to modify the fibers surface is to coat them. Coating enables a good smoothing of the fibers surface by filling the imperfections and makes the fibers more homogeneous. Foruzanmehr *et al.* functionalized flax fibers by coating them with TiO₂. They observed a good interface between the fibers and the coating and a significant

increase in the fibers mechanical properties [25]. They discovered that oxidizing the cellulosic fibers prior to the sol-gel coating improved its quality [26]. Nano-reinforced coating is also an important topic of research. Indeed, nanoparticles present in the coating prevent from crack initiation, generally induced by imperfections. They increase the coating rigidity as well as those of the fibers. Nanoparticles also limit water permeability in the composite, which could avoid fibers swelling, hydrolysis and thus defects in the materials [120], [121]. Gauvin *et al.* used a dispersion of modified SiO₂ nanoparticles in an epoxy matrix to coat bamboo fibers. They obtained a better interface leading to a significant increase in the mechanical properties of the composites up to 28% [24].

Finally, natural fibers degrade at high temperatures, which limits the processing temperature to 200°C [2]. Consequently, the matrix needs to have a low melting point.

The main goal in the development of environmentally friendly composites is to produce totally green composites, namely natural fibers within a biopolymer matrix.

Poly(lactic acid) (PLA), poly(glycolic acid) (PGA) and poly(hydroxyl butyrate) (PHB) are biodegradable biopolymers extracted from biomass such as vegetables containing starch and sugar-crops. Their processing and use show a lower carbon footprint than petroleum based polymers [122]. Their mechanical properties are comparable to commonly used petroleum based polymers like PP. Among these bioplastics, PLA distinguishes itself with its low melting temperature around 160°C, preventing fibers from degradation, and its industrial availability. In addition, it is probable that hydrophilic nature of PLA could enable a better compatibility with hydrophilic fibers. However, PLA is highly brittle and has the lowest ductility among petroleum based polymers. Researchers have tried to improve PLA properties by adding plasticizers. This decreased PLA stiffness and so its brittleness. It also helped PLA to exhibit higher elongations [123]. Adding reinforcement to the matrix is also a good way to increase PLA properties. Natural fibers can be added to PLA in order to improve impact resistance. Foruzanmehr *et al.* reinforced PLA with TiO₂ grafted flax fibers and obtained a three-time increase in impact resistance [84]. Oksman *et al.* compounded flax fibers to PLA and found that the composite strength was about 50% higher than a similar PP/flax composite but concluded that improving the interface between the fibers and the matrix would increase even more the composite properties [60].

The aim of this study was to investigate the efficiency of a flax fibers coating treatment before processing green flax/PLA composites. The elaborated composites might have semi-structural applications such as interior cladding, siding and sheathing in building engineering and interior trimming for car industry. Thin film coatings are usually used to fill the fibers defects and to reduce their surface polarity to create stronger bonds with the polymeric matrix. A treatment consisting in a dispersion of colloidal silica fume in epoxy was investigated. Even though the epoxy matrix used in this study was not green, the coating was so thin that it was negligible compared to the amount of the other green materials used. Hydroxyl groups present along the chains of epoxy resins enable strong bonds to hydroxyl surfaces such as natural fibers surfaces. This polymer also has a lower surface energy than natural fibers and permits to decrease their polarity and thus, a better adhesion to PLA. Coating the fibers with epoxy should also prevent them from absorbing water. Nanoparticles of silica could also inhibit the crack propagation in the composites and water absorption. Three types of materials, two composites with coated and raw fibers and pure PLA, were processed by thermal compression. Tensile and Short Beam Shear (SBS) tests were carried out to measure the influence of the treatment on the composites mechanical and interfacial properties. Fractured surface of composites were observed with a Scanning Electron Microscope (SEM) to study the rupture mechanisms and correlate them to the quality of the interface. Samples were immersed in a water bath at 50°C to measure water diffusion through raw fiber composites (RF-C), Nanopox-coated fiber composites (NCF-C) and pure PLA.

3.4 EXPERIMENTATION

3.4.1 Materials

Technical fibers and unidirectional fabric were supplied by Procotex (Belgium) and FRD, Fibres Recherches Développement (France) respectively. The average diameter of the fibers was approximately 10 μm according to optical microscopy. PLA 4032D pellets were supplied by NatureWorks LLC. The SiO_2 /epoxy suspension called Nanopox F400 was supplied by Evonik Industries. Nanopox consists of 5% of colloidal silica fume with approximately 20 nm diameter.

3.4.2 Coating of the flax fibers and fabrics

Flax fibers and fabrics were dried at 50°C overnight in order to remove all residual moisture. Nanopox was diluted in a large volume of acetone (1:50 weight ratio). Then, flax fibers and fabrics were dip-coated in the solution 10 times backward and forward (approximately during one minute). Remaining acetone was evaporated at room temperature, leading to the formation of a thin film on the fibers surface (Figure 3-4). Raw flax fibers and fabrics (RF) were also used to compare their surface with the Nanopox-coated fibers and fabrics (NCF) and to make the third composite.

3.4.3 Composites processing

Unidirectional RF-C and NCF-C were processed by alternating 4 thin plies of PLA and 3 plies of flax fabric oriented at 0°, in accordance with Figure 3-1. All the samples were hot pressed at 180°C following the next pressure cycle: 5 minutes at 0 Tons (T), 1.5 minutes at 2 T, 1 minute at 1 T, 30 seconds at 0.5 T and 10 seconds at 6 T.

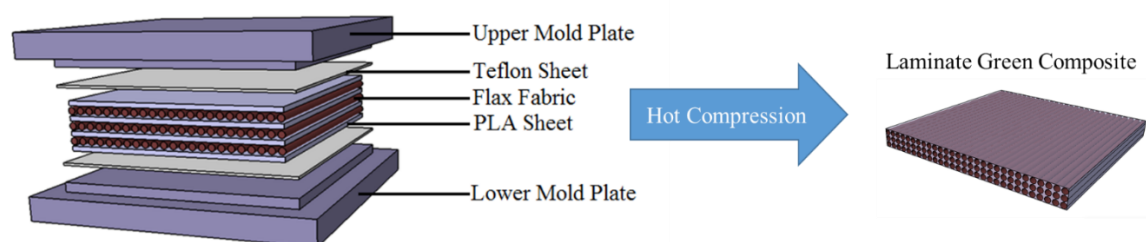


Figure 3-1: Laminate green composite processing

Resulting molded composites were 2 mm thick and contained approximately 30% of fibers by weight. The relative density of the composites, according to ASTM D792, was 1.15 g/cm³ and 1.185 g/cm³ for the RF-C and NCF-C respectively.

The void content of the composites, according to ASTM D2734, was 13.5% and 10.9% for the RF-C and NCF-C respectively. The Nanopox coating decreased the void content by filling the defects and lumen of the fibers.

3.4.4 Scanning Electron Microscope (SEM)

In order to characterize the morphology of the RF and NCF surface, SEM analyses were performed using a Hitachi S-3000N with the secondary electron (SE) mode at 5kV. Single fibers were observed to compare the quality of their surface and the differences

between RF and NCF. Fractured samples after SBS tests were also investigated. All specimens were sputtered with a thin layer of gold–platinum before analysis.

3.4.5 Small Angle X-Ray Scattering (SAXS)

SAXS analyses were carried out in order to confirm the size of the SiO₂ nanoparticles in the Nanopox resin. The SAXS patterns were collected with a Bruker AXS Nanostar system equipped with a Microfocus Copper Anode at 50 kV / 0.60 mA, MONTAL OPTICS and a VANTEC 2000 2D detector at 1086.000 mm distance from the samples calibrated with a Silver Behenate standard. The diffracted intensities were then integrated from 0.10 to 3.00 deg. 2-theta and treated with Primus GNOM 3.0 program from ATSAS 2.3 softwares, to determine the particle sizes by pair distance distribution [124]. The collection exposure times were 1000 seconds / sample. NCF were also observed to verify the presence of the coating on their surface and to characterize the homogeneity of the coating in terms of particles dispersion.

3.4.6 Transmission Electron Microscope (TEM)

Transversal sections of the coated fibers were examined on a copper grid with a Hitachi H-7500 transmission electron microscope at 80 kV. They were cut at a thickness of 80 nm with a diamond knife on an ultramicrotome.

3.4.7 Tensile properties of composites

Tensile tests were carried out according to ASTM D3039 standard (following the specimen geometry recommendation with a dimension of 120 x 25 x 2 mm) using a Zwick/Roell z050 testing machine equipped with a 30 kN load cell and a Zwick multiXtens Extensometer. The tests were conducted by controlling the displacement using a crosshead speed of 2 mm/min. The Young modulus (E) and Ultimate tensile strength (UTS) of Fiber Reinforced Polymer (FRP) were determined. More than five specimens of each composition were tested.

3.4.8 Short Beam Shear (SBS) testing of composites

SBS tests were performed on the composites according to ASTM D2344 standard to determine their interlaminar shear strength (ILSS). The span-to-thickness ratio was set at 4:1. All the tests were conducted on Zwick/Roell z050 testing machine equipped with a 30 kN load cell. The crosshead speed was 1 mm/min. More than five specimens for each sample were tested. The ILSS was calculated according to equation (1):

$$ILSS = \frac{3}{4} \frac{P_m}{bd} \quad (1)$$

Where ILSS is the maximum interlaminar shear strength, P_m is the maximum applied load, and b and d are the width and the thickness of the specimens respectively.

3.4.9 Water absorption

Water absorption measurements were performed according to ASTM D570 by immersing FRP and pure PLA in deionized water at 50°C. Specimens were shaped as 20 x 30 x 2mm, with an approximate weight from 1.4 to 1.7 g. They were dried until they reached a constant mass with a precision of 0.1 mg and were then put in separated distilled water bath at 50 °C. Sides oriented along the x and y axis and edges were covered with hydrophobic paint to concentrate water diffusion along the z axis (Figure 3-2).

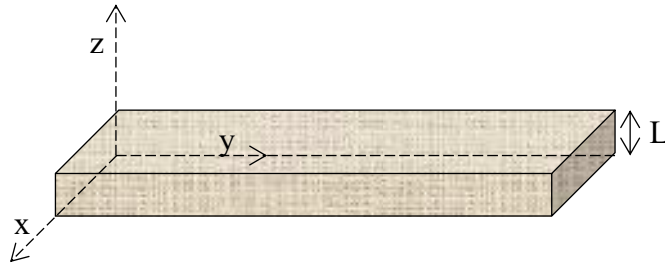


Figure 3-2: Test specimen geometry in Cartesian system

Five specimens for each sample were periodically removed from water, dried and weighed immediately, until they reached full saturation. Water uptake was calculated using equation (2), where $\%M$ is the mass gain due to moisture uptake, M_{cond} the mass after conditioning and M_{dry} the mass before conditioning.

$$\%M = \frac{100 \times (M_{cond} - M_{dry})}{M_{dry}} \quad (2)$$

By following the Fick's theory of diffusion, coefficient of diffusion was calculated by plotting the mass gain as a function of time. At short times, Fick's law is given as equation (3) where D is the coefficient of diffusion, L the thickness, t the time, M_t the percentage of absorbed water at time t , and M_∞ the mass gain at equilibrium [125].

$$D = \left(\frac{L}{4} \times \frac{M_t}{M_\infty} \right)^2 \times \frac{\pi}{t} \quad (3)$$

3.5 RESULTS

3.5.1 Microstructural analysis of fibers and their coating

SEM analyzes were performed on RF and NCF. Figure 3-3 shows a single fiber for each condition: a) RF; b) NCF.

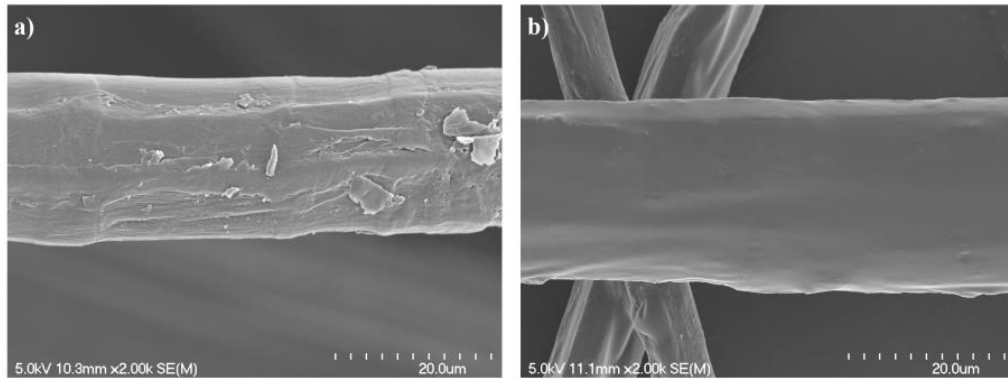


Figure 3-3 : SEM observation of a) RF b) NCF

Defects are noticeable on the RF surface and it is neither smooth nor homogeneous. However, for the NCF, imperfections are covered up and voids are filled, giving the fiber a uniform surface.

In order to investigate the interface quality between the fiber and its coating, TEM observations were carried out and results were shown in Figure 3-4.

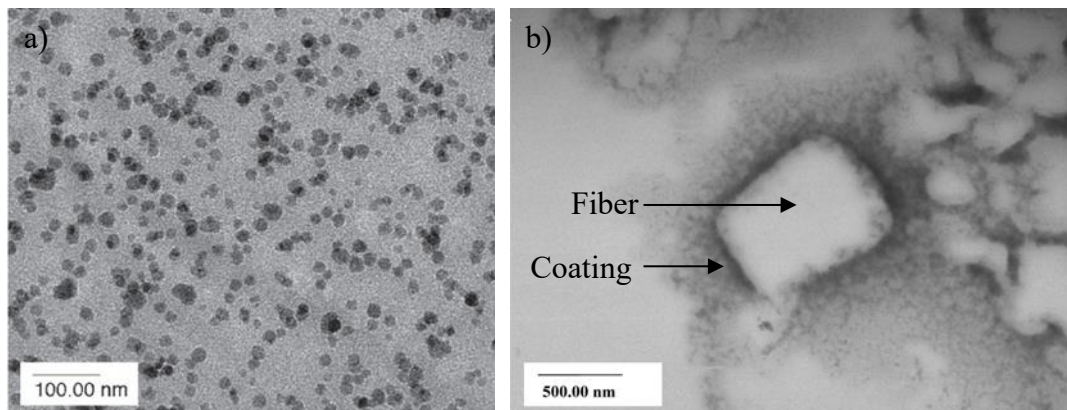


Figure 3-4: TEM observation of a) Nanopox and b) NCF

Picture a) highlights that the particles size is constant and that their dispersion in the epoxy resin is good. Thus, the coating should be homogeneous. Picture b) confirms this hypothesis by showing that NCF were coated with a thin homogeneous film containing SiO₂ nanoparticles and that the interface between the fibers and the coating is cleared from defects and voids.

3.5.2 Dispersion and size of the nanoparticles

In this study, it was more relevant to interpret the structural properties analyzing the pair distribution functions rather than the scattering data themselves [126]. SAXS pair distribution functions (Figure 3-5) permitted to verify the size of the nanoparticles present in the epoxy coating and the dispersion of the nanoparticles in the coating, when it was applied on the surface of the fibers.

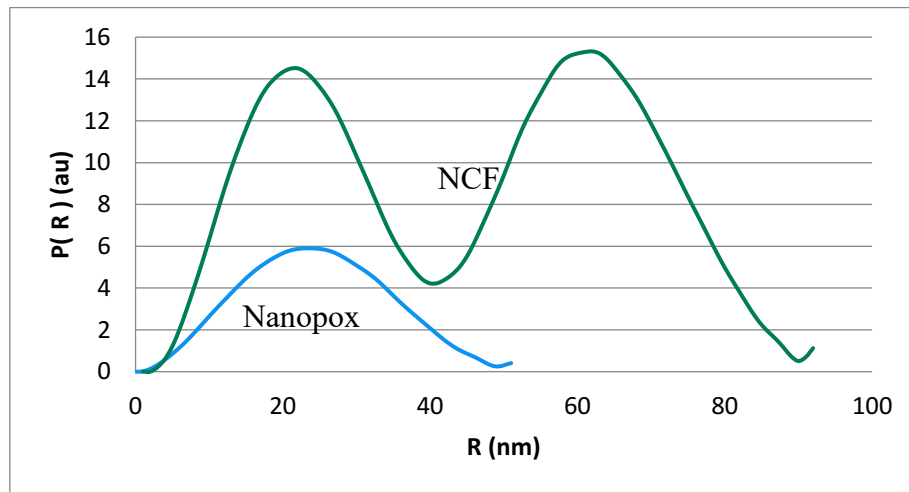


Figure 3-5 : SAXS pair distribution functions of a Solution of Nanopox diluted in acetone 1:150 and a NCF

The Gaussian curve of Nanopox diluted in acetone, typical in case of spherical particles, reaches a maximum at an abscissa of 24 nm, giving the average SiO₂ particles size. The pair distribution function of NCF is a double Gaussian curve suggesting a dumbbell-shaped particle or two particles with a very small inter-particle distance [127]. This difference on NCF means that particles were regularly distributed very close to each other in the coating applied on the surface of the fibers but not overlapped. This is the result of a good dispersion and it legitimizes the dip coating method used.

3.5.3 Mechanical characterization of the composites before conditioning

As seen in Table 3-1, the tensile modulus and the ultimate tensile strength (UTS) of the pure PLA resin were found to be 2.09 GPa and 59.8 MPa respectively. Concerning the

composites, they were found to be respectively 10.8 GPa and 177 MPa for the RF-C and 12.2 GPa and 187 MPa for the NCF-C. The coating permitted to increase the composites tensile modulus and thus their rigidity by 13% and their UTS by 6%. The tensile modulus of coated samples increased by filling the fibers defects and voids, and increasing the interface quality. Nanoparticles also participated in this increase by restraining the chains mobility of the fibers. As nanoparticles made the coating more rigid, they must also have been a reason of this increase. The UTS did not show a significant increase. Indeed, as the cellulose micro-fibrils were not able to move anymore and align in the tensile direction, stress concentration appeared and thus, a premature rupture [128].

Table 3-1 Influence of the coating on the composites tensile and interfacial properties (before conditioning)

	RF-C				NCF-C				Pure PLA		
	E (GPa)	σ (MPa)	ε (%)	ILSS (MPa)	E (GPa)	σ (MPa)	ε (%)	ILSS (MPa)	E (GPa)	σ (MPa)	ε (%)
Average	10.8	177	1.7	20.58	12.2	187	1.6	24.84	2.09	59.8	5.8
SD	0.196	14	0.084	2.02	0.33	10.6	0.08	0.650	0.08	1.48	0.4

Nevertheless, as it was seen in the SEM pictures of the RF and NCF, the coating permitted to blunt the defects on the surface of the fibers and certainly prevented cracks from initiating and stress to concentrate in these previously defective zones, this reason might be the explanation for the 6% increase in the UTS of the coated samples.

Concerning the rupture mechanisms, it can be noticed that for both the composites, the elongation at break drastically dropped. This can be related to the cellulose micro-fibrils, whose mobility was reduced by the matrix. Elongation at break was even more decreased for the NCF-C. Indeed, nanoparticles can entangle in the matrix chains and in the cellulose micro-fibrils and prevent them from aligning in the tensile direction during solicitation. Thus, the composites have a fragile behavior whereas pure PLA was ductile [129].

The SBS tests were performed to determine the ILSS of the different composites in order to investigate whether the coating improved the interfacial adhesion of the treated composites or not.

Results of the influence of the coating on the ILSS of the composites are given in Table 3-1. The obtained value for the ILSS of the RF-C was 20.58 MPa compared to 24.84 MPa for the NCF-C. This corresponds to an increase of 20.7%. These values proved that a better adhesion was achieved between the flax fibers and the PLA matrix when the fibers were coated with Nanopox. When they are submitted to shear, the different layers of laminate composites tend to delaminate to release energy. A good interfacial adhesion provides a good load transfer, delays this phenomenon and thus increases the maximal interlaminar shear strength.

Moreover, it is noticeable that the standard deviation of the SBS results decreased in the case of the NCF-C compared to the RF-C. This confirmed that the coating gave the composites a homogeneous surface and thus, consistent mechanical properties.

The combination of these results revealed that the coating did not reinforce the fibers themselves but their interface with the matrix in the composites.

3.5.4 Microstructural analysis of the fractured composites samples

The SEM observations shown in Figure 3-6 were performed on fractured composite samples after SBS. These permitted to investigate the quality of the interface between the NCF and the matrix in the NCF-C and to compare it to the RF-C.

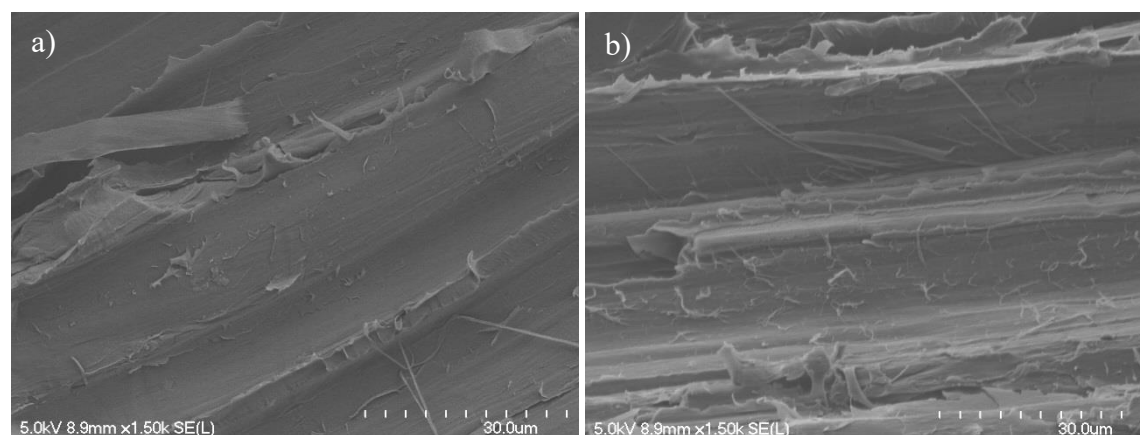


Figure 3-6: Microstructural analysis of the fractured samples: a) RF-C b) NCF-C

It can be noticed that for the RF-C, the fibers did not adhere at all to the matrix and pulled out during the SBS test. There are no significant traces of the fibers presence in picture a). However, for the NCF-C, it is clear that fibers did not pull out easily during the SBS test. There are fibrils remaining in the matrix, meaning that the coating

improved the adhesion of the fibers on it. A mapping was also conducted on a NCF surface (Figure 3-7) which showed the existence of silicium on it. This proves that some coating remained on the fibers surface, meaning that the adhesion between the fibers and the coating was also strong.

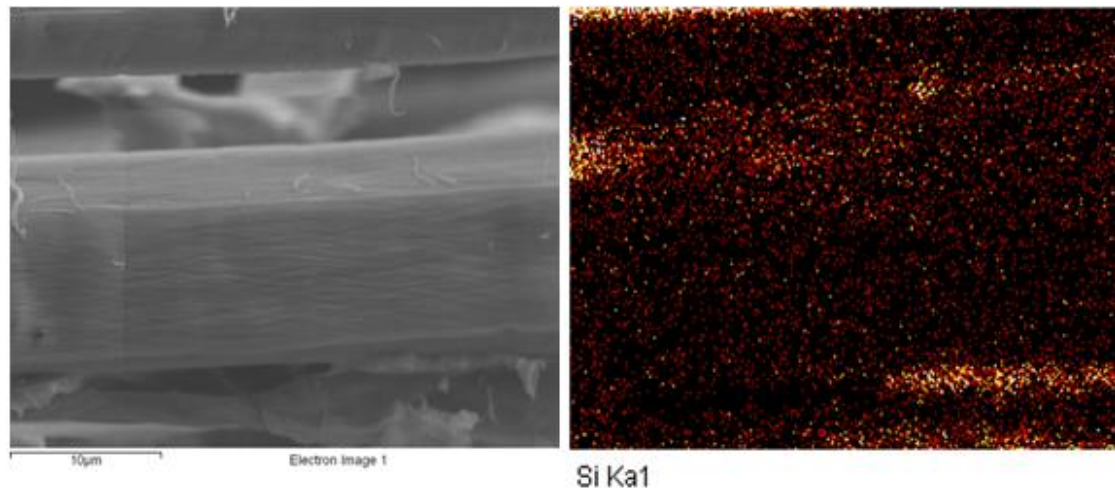


Figure 3-7: Mapping of a NCF after SBS test

3.5.5 Moisture absorption of composites

Figure 3-8 represents the percentage of water uptake as a function of time.

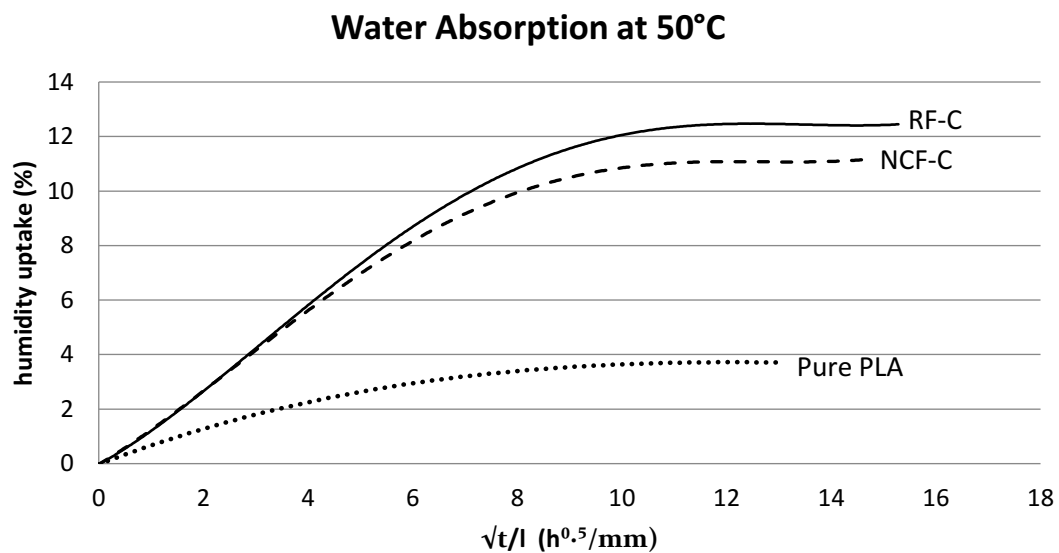


Figure 3-8: Water absorption at 50 °C of RF-C (full line); NCF-C (dashed line); and pure PLA (dotted line)

It is noticeable that the trend in water diffusion is the same at the beginning of the test for the two composite materials. Indeed, the curve slope is the same for these two cases, meaning that the rate of diffusion is the same for both composite samples despite the coating. The coefficient of diffusion was calculated according to equation (3) and was logically found to be the same in both of them (approximately $7.0 \times 10^{-13} \text{m}^2 \text{s}^{-1}$). However, at the end of the test, after obtaining the plateau, meaning that the samples had reached water saturation, the difference of water absorption between the different samples was significant, showing a decrease of 10.3% after treatment. This means that the coating filled the porosities and probably the fibers lumen [29], limiting the water amount at saturation. Water absorption in PLA was much lower than those in the other samples. This means that the fibers (RF and NCF) were the main cause of water absorption. Figure 3-9 shows the macroscopic aspect of the composites after conditioning.

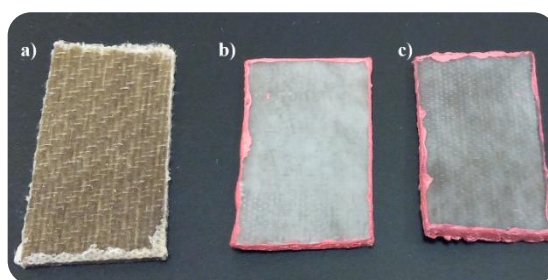


Figure 3-9: Surface macroscopic aspect of the composites a) before conditioning b) RF-C after conditioning c) NCF-C after conditioning

It is noticeable that there was a significant degradation of the composites after the water absorption study compared to the composite sample before conditioning. Also, the residual water took a yellowish color that was stronger for the RF-C than for the NCF-C. Moreover, the RF-C seemed more degraded. They were whiter than the NCF-C. This may mean that the samples were degraded in hot water and some components of the fibers were dissolved. Indeed, some components can melt at low temperatures. It is the case of waxes [25]. This phenomenon was stronger for the RF-C than the NCF-C. The coating may have protected the NCF from a more serious degradation. In addition, water absorption in the different materials involved swelling. Pure PLA samples were subjected to a 2.7% increase in their thickness. The presence of fibers induced a 14.9% and a 19.2% increase in the NCF-C and RF-C thickness respectively. Again, the coating

avoided the NCF-C from swelling as much as the RF-C by filling the voids, defects and lumen of the fibers.

3.5.6 Mechanical characterization of the composites after conditioning

Table 3-2 Influence of the coating on the composites mechanical properties after conditioning

	RF-C			NCF-C		
	E (GPa)	σ (MPa)	ε (%)	E (GPa)	σ (MPa)	ε (%)
Average	4.68	89	5.2	6.2	114	4.8
SD	0.49	8.78	0.3	0.5	3.39	0.6

Table 3-2 reveals the results of the tensile tests made on the composites after conditioning. These results confirm the hypothesis made in the previous section. Indeed, the coating protected the fibers. The Young's modulus of the NCF-C was found to be 6.2 GPa whereas it was 4.68 GPa for the RF-C. This equals to a 43.3% retention rate for the RF-C and a 50.8% retention rate for the NCF-C. The links between the fibrils must have been very degraded for the RF-C whereas they were protected by the coating for the NCF-C. Moreover, the UTS results were also significant. The UTS was found to be 114 MPa and 89 MPa for the NCF-C and RF-C respectively. This corresponds to a retention rate of 61% for the NCF-C and of 50.3% for the RF-C. Elongation at break increased in the two cases because of the degradation that made the fibrils more mobile. It was more important for the RF-C, revealing again a higher degradation.

3.6 CONCLUSIONS

This study focused on the influence of an epoxy coating containing dispersed silica fumes on the mechanical and interfacial properties, and water absorption of PLA/flax composites. According to this work, the following conclusions can be drawn:

1. The coating of the fibers led to a homogenization of their surface. This was revealed by SEM picture and tensile tests, where less stress concentration occurred, enhancing the tensile modulus of the composites up to 13%. A better adhesion with the matrix was also noticed. Indeed, it was shown that the coating had a significant influence on the composites properties by enhancing their interlaminar shear strength up to more than 20%.

2. The mass uptake at saturation for the RF-C and the NCF-C were 12.45% and 11.17% respectively, showing a decrease of 10.3% after treatment. This decrease is linked to the filling and homogenization of the voids, defects and lumen of the fibers and to the better adhesion between the fibers and the PLA matrix, avoiding moisture absorption by the fiber/matrix interface.
3. The coating protected the fibers. Indeed, results of the mechanical properties after conditioning were significantly higher for the NCF-C than the RF-C (a 43.3% and 50.8% retention rate for the RF-C and NCF-C respectively for the Young's modulus and a 50.3% and 61% retention rate for the RF-C and NCF-C respectively for the UTS).

Finally, this research highlights the possibility to produce green composites with high mechanical properties and low water absorption, following a simple and efficient method of dip coating without any fibers pretreatment. This process could easily be industrialized and does not need the use of many chemicals, making it very cheap.

3.7 ACKNOWLEDGEMENT

This research was supported by the National Science and Engineering Research Council (NSERC) of Canada and by the Consortium Innovation Polymères (CIP). The authors would like to thank Evonik Industries for providing the Nanopox resin.

CHAPITRE 4. COMPOSITES LIN/PLA: EFFET DE LA MODIFICATION DE SURFACE DES FIBRES ET DE TRAITEMENTS THERMIQUES SUR L'ADHÉSION INTERFACIALE, LA CRISTALLISATION, LA MICROSTRUCTURE ET LES PROPRIÉTÉS MÉCANIQUES

Auteurs et affiliations :

Marie. Bayart¹, M.Reza. Foruzanmehr², Pascal Y. Vuillaume³, Mathieu. Robert⁴ et Saïd. Elkoun^{4*}

¹ Candidate au Ph.D., Carrefour d'Innovations en Technologies Écologiques (CITÉ), Université de Sherbrooke, Québec, Canada J1K 2R1

² Professeur, Département de Génie Civil, Université d'Ottawa, Ontario, Canada K1N 6N5

³ Ph.D., Centre de Technologie Minérale et de Plasturgie, Thetford Mines, Québec, Canada G6G 1N1

⁴ Professeur, Carrefour d'Innovations en Technologies Écologiques (CITÉ), Université de Sherbrooke, Québec, Canada J1K 2R1

Date de soumission: 24 Novembre 2018

Statut: Soumis

Journal: SN Applied Sciences

Titre original: PLA/flax composites: effect of surface modification and thermal treatment on interfacial adhesion, crystallization, microstructure and mechanical properties

4.1 RÉSUMÉ

Dans cette étude, des tissus de lin unidirectionnels modifiés par traitement de surface au dioxyde de titane, ou TiO_2 , ont été utilisés pour renforcer une matrice d'acide polylactique (PLA). Des composites lin/PLA ont été élaborés par thermo-compression à partir de fibres de lin brutes et de fibres de lin enduites de TiO_2 . L'objectif était d'étudier l'effet de la température et du temps de recuit, sans ou avec une sollicitation mécanique, sur la microstructure, l'adhésion interfaciale, la cristallisation et les propriétés mécaniques des composites. Les résultats ont montré des différences significatives entre les composites à matrice PLA contenant des fibres de lin oxydées et revêtues de TiO_2 (oxi- TiO_2 -C) et les composites contenant des fibres brutes (AR-C). En effet, au-dessus de la température de transition vitreuse (T_g) du PLA, une augmentation significative, attribuée à la cristallisation du PLA, du module de conservation (E') des deux composites a été observée. Après avoir atteint une valeur maximale, E' du composite avec des fibres de lin traitées se stabilisait tandis que celui du composite à fibres de lin non traitées a chuté considérablement. Ce résultat particulier s'explique par une destruction partielle ou un endommagement de l'interface des AR-C au cours de la croissance cristalline du PLA. Ce phénomène n'a pas été observé avec l'oxi- TiO_2 -C, ce qui suggère une bonne adhésion interfaciale. Malgré la présence d'une couche transcristalline pour les deux échantillons, il a été démontré que le revêtement au TiO_2 des fibres de lin renforçait l'adhésion entre les fibres de lin et la structure transcristalline. Les mesures de résistance au cisaillement interlaminaire ont révélé une augmentation de 15% de la résistance interfaciale.

4.2 ABSTRACT

In this study, unidirectional flax fabrics were used to reinforce polylactic acid (PLA). Flax/PLA composites were elaborated by thermo-compression using as received flax fibers and TiO_2 coated flax fibers. The aim was to investigate the effect of annealing temperature and time, under quiescent or mechanical stress condition, on the microstructure, interfacial adhesion, crystallization and mechanical properties of composites. Results showed significant differences between oxidized- TiO_2 -coated flax fibers/PLA composites (oxi- TiO_2 -C) and as-received flax fibers/PLA composites (AR-C). Indeed, above the glass transition temperature (T_g) of PLA, the storage modulus (E') of both composites significantly increased due to PLA crystallization. However,

once E' reached a maximum value, composite with treated flax fibers levelled off while E' of composite with untreated flax fibers dropped drastically. This peculiar result was explained by a partial destruction or damage of AR-C interface during PLA crystal growth. This phenomenon was not observed with oxi-TiO₂-C, suggesting a good interfacial adhesion. Despite the presence of a trans-crystalline layer for both samples, it was shown that TiO₂ coating of flax fibers strengthened the adhesion between flax fibers and the trans-crystalline structure. Interlaminar shear strength measurements revealed a 15% increase of the interfacial strength.

Keywords: Polylactic acid; flax fibers; annealing; TiO₂ coating; crystallization; interface adhesion and mechanical properties

4.3 INTRODUCTION

The overconsumption of non-renewable resources along with severe environmental degradation raises serious concerns that have brought to light to researchers and industries to develop new renewable polymeric materials [12], [130].

Indeed, petroleum-based polymers are known to be one of the main causes of oceanic pollution, corresponding to 60-80% of marine litter [131]. Plastic fragments derived from photo degradation or wave action on plastic residues are hardly degradable or removable and, even worse, can be ingested by various species [132]. Petro-based polymers also contain a large amount of additives such as plasticizers, fillers and flame retardants, concentrated contaminants and hydrophobic chemicals, used in manufacture and sorbed from seawater, where some of them are highly toxic and released as a result of fragmentation and ingestion by marine biota [11], [133], [134].

Geyer *et al.* estimate that 60% of all plastics produced in the world continue to saturate landfills or, worse yet, have been thrown into the wild [10]. Polyethylene (PE), polypropylene (PP) and polyvinyl chloride (PVC) are among the most produced petro-based plastics worldwide and should be replaced due to oil depletion and environmental concerns.

Thus, biopolymers derived from renewable resources are regarded as good candidates for petroleum-based plastics replacement. Among the biopolymers family, polylactic

acid (PLA) is the most promising biodegradable polymer that is produced in a large industrial scale [135]. PLA exhibits high mechanical properties and a slow degradation rate [136]. Nevertheless, although PLA has good stiffness and strength, its brittleness and poor impact resistance restrict its use for various applications such as transportation, packaging, or any application which requires ductility. Another drawback of PLA is that it generally exhibits low thermal resistance, limiting its use in several applications, because of its low crystallization kinetics.

Different strategies were proposed and used to enhance PLA properties. One of them is the use of plasticizers to mainly increase PLA flexibility [137].

Natural fibers or bio-based particles were also used to improve PLA mechanical properties such as its impact resistance [15]. Indeed, impact resistance of polymers is governed by two phenomena, crazing and shear yielding. Crazing is more likely to happen in glassy amorphous polymers whereas shear yielding mostly concerns semi-crystalline matrices. However, several researchers reported the presence of crazes in semi-crystalline polymers [138]. Bai *et al.* showed that melt-blending PLA with flexible polymers such as polycaprolactone (PCL) and increasing PLA crystallinity improved their impact strength by promoting shear yielding [139].

PLA mostly crystallizes into two crystalline forms, named α and α' , from melt state or solution [140]. The α' -form is less organized in comparison with the α -form. Hence, the former has a lower Young's modulus than the latter [141]. At crystallization temperature below 100°C, α' -form is the predominant phase while above 120°C, α -form is the most stable one. Meanwhile, a mixture of α' and α is found at crystallization temperatures between 100°C and 120°C [142].

PLA kinetics can be enhanced using appropriate nucleating agents [143], [144]. Several nonrenewable nucleating agents such as clay, carbon nanotubes and talc have been used to improve PLA crystallinity [145], [146]. In order to develop a fully bio-based polymer, many attempts have been made to use renewable nucleating agents in PLA such as starch particles and cellulose nanoparticles [55], [147]. However, the addition of polysaccharides like cellulose and starch turn out to have no significant effect on the crystallization of PLA due to inherent hydrophilic nature of these materials [148].

Indeed, they contain a large number of hydroxyl groups on their surface, which prevent or hinder interactions with most of the polymers [149]. In order to overcome this issue and to improve the interactions with PLA, various chemical surface modifications were carried out using different chemical methods [150].

Cellulosic natural fibers are promising for PLA reinforcement as they generally exhibit high specific strength and are renewable [113]. Several studies have reported high strength and stiffness for flax/PLA composites [59], [151]. However, it is believed that the high amount of cellulose in natural fibers (almost 70% of cellulose for flax) hinders the dispersion and the adhesion in the PLA matrix [17], [152]–[154]. A wide range of surface modifications has been applied to decrease the fibers surface polarity so as to increase their interfacial adhesion to the matrix [105], [155]–[158]. These methods to improve compatibility can also pave the way for natural fibers to be used as effective nucleating agents.

Titanium dioxide exhibits a fairly good interfacial adhesion to PLA which is due to the formation of Ti-carboxylic coordination bonds [159]. Many researchers have observed the formation of ligands between carboxyl groups and dry or hydrated TiO_2 in anatase form [85], [160], [161]. The nature of these ligands varies from covalent to ionic [162], [163]. Therefore, the conversion of the primary alcohols of cellulose to carboxyl groups enables TiO_2 to mediate the adhesion of cellulosic fibers to PLA.

Foruzanmehr *et al.* recently reported a significant increase in the reactivity of flax fibers with a TiO_2 coating when the fibers were oxidized prior to the TiO_2 coating process [25], [26]. They also investigated the potential reinforcement by using oxidized- TiO_2 -coated flax fibers in PLA. The qualitative and quantitative analyzes revealed the role of TiO_2 in interfacial adhesion of flax fibers to PLA. They showed a significant increase in interlaminar shear strength (ILSS) and a three times increase of impact energy of the modified TiO_2 -grafted flax fibers-reinforced PLA composites [84].

Even though the effect of particles and natural fibers on PLA crystallization was extensively investigated [19], [164], no or little studies, to the best authors' knowledge, were devoted to investigating the effect of interfacial strength on the crystallization and mechanical properties of PLA. Thus, this study aims at understanding the effect of

annealing on mechanical properties of PLA composites reinforced with oxidized-TiO₂-coated flax fibers (oxi-TiO₂-F) and as-received fibers (AR-F) as a comparison.

4.4 EXPERIMENTATION

4.4.1 Material

Unidirectional fabrics were purchased from FRD, Fibres Recherche et Développement (France). PLA 4032D pellets and all the chemicals used for oxidation and TiO₂ treatment were purchased from Natureworks LLC and Sigma-Aldrich Co. respectively.

4.4.2 Flax fabric treatment

Pretreatment

A two-step procedure was carried out to pretreat fibers in order to reveal the cellulosic hydroxyl groups of their surface. The first step aimed at removing waxes present at the surface of the fibers by immersing the fabrics in a boiling acetone reflux for 45 min while the second step was to dissolve hemicellulose and lignin by immersing the fabrics in a 5 wt% NaOH solution for 40 min. Fabrics were subsequently rinsed to obtain a neutral pH and avoid cellulose degradation. Then, treated fabrics were dried at room temperature for 48 h.

Oxidation and TiO₂ coating

These 2 steps were carried out according to Foruzanmehr *et al.* procedure [25], [26].

The cellulosic hydroxyl groups were first oxidized to carboxylic groups by using 2,2,6,6-tetramethylpiperidine-1-oxyl (TEMPO). The amount of cellulose in the fabrics was calculated by assuming that flax generally contains 70 wt% of cellulose. 0.13 mmol of TEMPO was dissolved in 100 mL of distilled water per gram of cellulose. Then, 4.7 mmol NaBr and 5.65 mmol NaClO were added. HCl was used to adjust the pH to 10 in order to obtain COONa groups on the cellulose surface [86]. This favors a bridging bidentate structure of HCOONa on anatase as well as a strong affinity between the fibers and their coating [85].

Sol-Gel technique was used to form a thin film of TiO₂ on the fibers. Two solutions were prepared separately and mixed together at the end of the procedure. The first one

was a mixture of 2-propanol (50 mL), 0.02 mol of titanium isopropoxide (TIP) and 0.01 mol of triethylamine added under argon purge and medium stirring. The second solution was a mixture of 2-propanol (50 mL), 0.3 mol of anhydrous hydrochloric acid and 0.72 mL of distilled water. These two solutions were then mixed under argon purge and vigorous stirring. Fabrics were immersed in this final solution for 5 min and oven-dried at 70°C for 1 h and at 95 °C for 5 min to remove remaining solvents and to form a titanium dioxide thin layer. Fabrics were hydrothermally treated in order to obtain TiO₂ in its anatase crystalline structure.

4.4.3 Composite processing

Flax fiber laminated composites of two different compositions of as received (AR-C) and oxidized TiO₂-coated (oxi-TiO₂-C) were prepared. They were fabricated by thermo-compression at 180°C and consisted of an intermittent stacking of 7 PLA sheets (0.3 mm thick) and 6 plies of unidirectional flax fabrics. Resulting composites were 3 mm thick with 34 wt% of flax fibers. Pure PLA sheets were processed similarly for the sake of comparison.

0.75 mm-thick composites were also prepared for dynamic mechanical analysis (DMA) tests in tensile mode. These composites were made of 1 flax fabric between 2 PLA thermo-compressed sheets, followed by the same method previously described.

4.4.4 Thermal and dynamic mechanical properties

DMA was carried out in tensile mode in a PerkinElmer DMA 8000 at 3 isothermal temperatures (i.e. 80, 110 and 130°C) to determine the optimum duration (OD) of annealing, defined as, after heating and temperature stabilization (TS), the required time to reach a maximum value of storage modulus at each of the selected isothermal temperatures. Experiments were carried out at 1 Hz, using a static to dynamic force ratio of 1.5 and a strain of 0.05 mm under the tension drive control mode. Samples were dried overnight below their glass transition in a vacuum oven prior to experiments. Samples were heated, from 30°C to the chosen isothermal temperatures, at a rate of 20 °C/min to avoid any crystallization during the heating process. Subsequently, samples were subjected to a sinusoidal solicitation for 120 min.

Annealed samples were also prepared in quiescent conditions. The same procedure was carried out in the DMA oven but without applying any solicitation. Samples were held

during their respective OD as determined by DMA experiments (i.e. between 3 min and 100 min).

Differential scanning calorimetry (DSC) TA Instruments DSC Q2000 measurements were performed on annealed samples in quiescent conditions at different temperatures and for the OD times, in order to assess their crystallinity. Samples were heated from 30°C to 190°C at 5 °C/min. Crystallinity was calculated using equation (1):

$$\chi(\%) = \frac{\Delta H_m - \Delta H_{cc}}{(1 - wt\%_{fiber}) \times \Delta H_m^\circ} \quad (1)$$

Where $\chi(\%)$ is the crystallinity rate, ΔH_m is the melting enthalpy, ΔH_{cc} is the enthalpy of cold crystallization, $wt\%_{fiber}$ is the weight fraction of fibers and ΔH_m° , the melting enthalpy of the 100% crystalline polymer (i.e. 93.7 J/g for PLA) [165].

DSC tests were, then, performed on the DMA post-tested samples to investigate the effect of annealing temperature and time on AR-C and oxi-TiO₂-C.

4.4.5 Wide angle x-ray scattering (WAXS)

WAXS analyzes were performed on pure PLA, AR-C and oxi-TiO₂-C after quiescent crystallization conditions during the ODs at 80, 110 and 130°C to study the crystal form as a function of temperature and duration. Similar analyzes were carried out on post-crystallized samples in non-quiescent conditions (DMA tests).

Pure PLA, AR-C and oxi-TiO₂-C were cut to approximately 0.5 to 1.0 mm diameter, and glued with silicone on a Bruker APEX DUO X-ray diffractometer goniometer head at room temperature. Six correlated runs with the Cu micro-focus anode (1.54184 Å), Phi Scan of 360° and exposure times of 270 s were collected with an APEX II CCD detector positioned at 150 mm distance from the samples. These runs, going from 12 to 72° and 6 to 36°, 2 θ and Ω respectively, were then collected and integrated with XRW² Eval Bruker software to obtain diffraction patterns from 3 to 82° 2 θ .

4.4.6 Mechanical properties

Pure PLA, AR-C and oxi-TiO₂-C were heat-treated (i.e. 80, 110, and 130°C) in quiescent conditions during the ODs. SBS tests were performed according to ASTM D2344 standard to determine the composites ILSS. Samples were cut respecting the dimensions given in the standard and were placed on two cylindrical stands with a

cylindrical head moving down towards their center at a speed of 1 mm/min. The span-to-thickness ratio was set at 4:1. SBS tests were carried out on a Zwick/Roell z050 testing machine equipped with a 30 kN load cell. More than five specimens for each composition and annealing treatment were tested. The ILSS of each specimen was calculated using equation 2:

$$ILSS = \frac{3}{4} \frac{P_m}{bd} \quad (2)$$

Where ILSS is the maximum interlaminar shear strength, P_m is the maximum applied load, and b and d are the width and the thickness of the specimens respectively.

Impact tests were then performed on similar heat-treated materials to study the effect of annealing and crystallization of pure PLA, AR-C and oxi-TiO₂-C on their ability to absorb impact energy. Impact tests were carried out in Izod mode to determine the impact strength of notched samples. Tests were performed according to ASTM D256 standard test method by means of an Instron/Ceas 9050 at room temperature and with a 1-joule pendulum for pure PLA and a 2.75-joule pendulum for composite materials. Fibers were oriented transversally to the pendulum axis. More than five specimens were tested for each composition as well as each isothermal treatment.

Samples were also annealed for a longer time (20 min) to investigate the behavior of AR-C and oxi-TiO₂-C when the optimum time of treatment was exceeded.

4.4.7 Optical microscopy (OM)

AR-F and oxi-TiO₂-F were placed between PLA thin films and 2 glass lamella on a hot stage at 190°C. The resulting thickness of the material was about 50-100 µm. Samples were then cooled down to the annealing isothermal temperature (i.e. 80, 110 or 130°C) and observations were performed on a Nikon Optiphot in transmission mode. A Motic 580 digital camera and Motic Image Plus 3.0 software were used to acquire, collect and treat the images.

4.4.8 Scanning electron microscopy (SEM)

In order to characterize the interface between the fibers and the matrix of AR-C and oxi-TiO₂-C, SEM analyses were performed using a Hitachi S-3000N with the

secondary electron (SE) mode at 5 kV. Analyses were performed on fractured samples (coated with Pd-Au) after impact tests and all the different annealing treatments.

4.5 RESULTS & DISCUSSION

4.5.1 Effect of annealing conditions upon interfacial adhesion

Figure 4-1 shows the storage modulus curves as a function of time at 80, 110 and 130°C for the pure PLA, AR-C and oxi-TiO₂-C samples. As can be seen at 80°C, AR-C and oxi-TiO₂-C showed the same evolution in their storage modulus with a steady increase during the first 50 min and then level off. By contrast, storage modulus of pure PLA dropped drastically and remained low. This behavior is typical of amorphous polymers above T_g or semi-crystalline polymers with very slow crystallization kinetics, which is the case for PLA at temperatures below 100 °C [166]. Obviously in AR-C and oxi-TiO₂-C samples, flax fibers act as nucleating agents and promote crystallization of PLA. The optimum annealing duration at 80°C for AR-C and oxi-TiO₂-C samples was set at 100 min for all subsequent experiments as storage modulus reached a plateau at a maximum value of about 3 GPa (Figure 4-1a).

Interestingly, at 110°C (Figure 4-1b), AR-C and oxi-TiO₂-C exhibit a different behavior. Indeed, after only 3 min 45 s of annealing after temperature stabilization (TS), storage modulus reaches a maximum of about 1.9 and 2.7 GPa for AR-C and oxi-TiO₂-C samples respectively. This result is in line with reported data showing that a crystalline TiO₂ coating is effective for improving interfacial adhesion of PLA/flax fiber composites [84]. More interestingly, this result suggests that the interfacial adhesion is sufficiently strong to withstand crystal or spherulite growth inside the PLA matrix that pulled PLA chains and damaged the interface in the case of AR-C sample. The good interfacial adhesion for oxi-TiO₂-C samples could be ascribed to the bridging bidentate structure of HCOONa on TiO₂ anatase crystalline structure, as well as to a great affinity with PLA. Indeed, for this latter point, Luo *et al.* have found that PLA chains and TiO₂ particles can react chemically by Ti–carboxyl bridging bidentate coordination mode [159], [167]. It was also reported in literature that a phenomenon of trans-crystallization can take place on chemically treated or untreated natural fibers [168]. The presence of a trans-crystalline layer creates an interphase. Improvement of interfacial resistance requires good adhesion, on one side, between the trans-crystalline structure and the fibers and the trans-crystalline layer and the bulk spherulites on the

other. As oxi-TiO₂-F exhibit nanoparticles on their surface, surface roughness is increased which promotes more nucleation sites and, subsequently, eases the growth of a trans-crystalline layer.

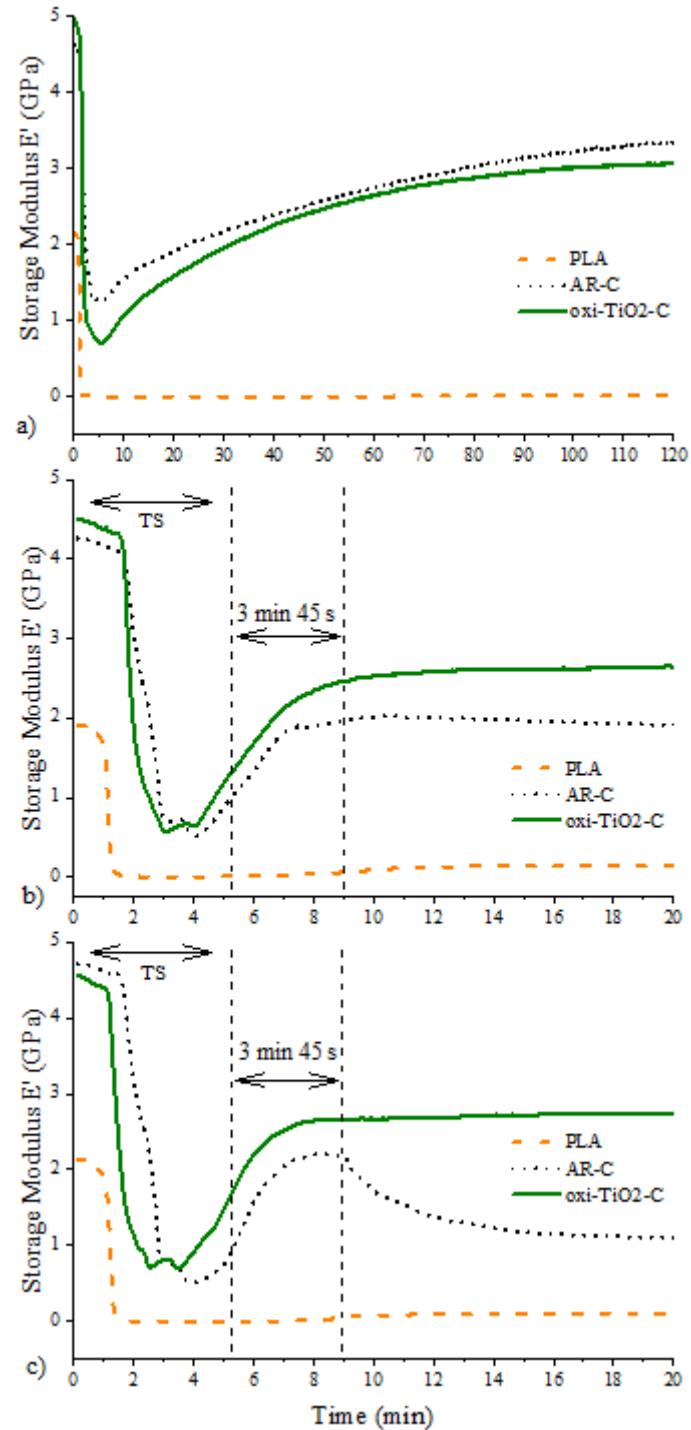


Figure 4-1: Storage modulus, E' , vs. time at annealing temperatures of a) 80°C; b) 110°C; c) 130°C for pure PLA, AR-C and oxi-TiO₂-C

TS=heating and temperature stabilization

Similar trends were observed at 130°C (Figure 4-1c). Storage modulus of AR-C reaches a maximum value of 2.0 GPa after 3 min 45 s. For oxi-TiO₂-C, this maximum value is about 2.7 GPa which is 35% higher as compared to AR-C and remains constant with time. This value seems to be a maximum, regardless of the investigated annealing temperature. However, a significant decrease of E' was noticed after 9 min in the case of AR-C, which dropped to 1.1 GPa. This can be explained by a damage of the interface during crystalline growth. Indeed, it is well known that at 130°C, isothermal crystallization yields to α -form with few but large spherulites [169]. In that case, the driving force of the growth seems to be sufficiently high to pull PLA chains of the trans-crystalline structure and/or at the interface, leading to a decohesion of the interface and, eventually, a drop of E'. As for oxi-TiO₂-C samples, the strong interactions and good affinity between the TiO₂ coating and PLA chains restrain chains movement or prevent interface decohesion mechanism to take place during spherulite growth.

Figure 4-2 seems to support this assumption. Indeed, the sudden increase in the loss modulus of AR-C, simultaneously with the drop of storage modulus, evidences that the decrease of the mechanical properties is due to energy loss at the fiber/matrix interface of the composite.

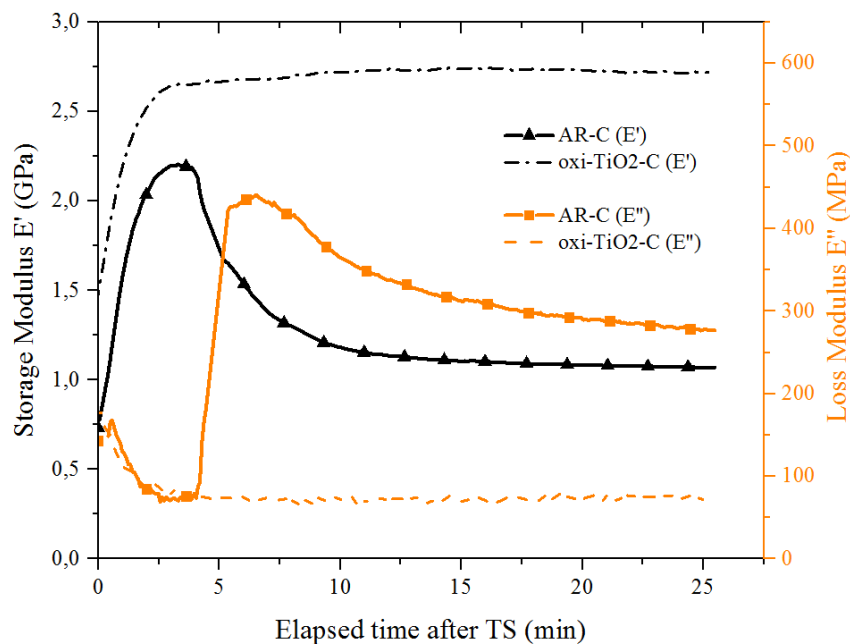


Figure 4-2: Storage and loss modulus curves of samples at 130°C

Friction takes place as fibers begin to dissociate from the matrix. Conversely, oxi-TiO₂-C loss modulus is very low and does not evolve with the annealing time, meaning that the interface between the fibers and the PLA matrix remains unchanged.

According to DMA results, annealing the samples at 80°C for 100 min and at 110°C/130°C for 3 min 45 s seems to be optimum annealing conditions to obtain the maximum E'.

4.5.2 Crystallinity rates and mechanisms

Crystallinity was first calculated after each annealing treatment in quiescent conditions in order to compare with ODs obtained by DMA. For the sake of comparison, samples were prepared in the DMA oven without any mechanical solicitation using the same conditions.

PLA is well known to exhibit an optimal time of crystallization at about 110°C in isothermal conditions. At this temperature, PLA exhibits high nucleation density and fast crystal growth [170].

Pure PLA crystallinity was found to be 30% after annealing for 100 min at 80°C. Annealing at temperatures of 110 and 130°C yields to crystallinities of about 27 and 38% respectively after only 3 min 45 s (Table 4-1). This short crystallization time can be explained by the fact that PLA was cooled down at 20°C/min after processing and resulted in higher spherulitic density [171]. It is worth mentioning that the obtained crystallinities are close to the maximum crystallization capability of PLA (i.e. 40-45%) [143].

For fiber-based composite materials, crystallinities were all close to 50%, due to the presence of fibers which helped get over the energetic threshold and enhanced crystallization rate and kinetics.

A trans-crystalline layer was evidenced from the melt state for both AR-C and oxi-TiO₂-C at 110°C as shown in Figure 4-3b and 3e. However, it is obvious that the trans-crystalline layer seems to be more homogeneous and wider in the case of oxi-TiO₂-F that can explain the slight difference of crystallinity between both composites. Trans-crystallization probably occurred but was not well distinguishable at 80°C because of the small spherulite size (Figure 4-3a and 3d). At 130°C, spherulites nucleation on the fibers surface can easily be seen (Figure 4-3c and 3f). However, a trans-crystalline layer

is hardly distinguishable. These observations are in line with the DMA results, where a decrease of storage modulus was observed, and support the assumption that polymer chains were pulled out from the interface during crystal growth.

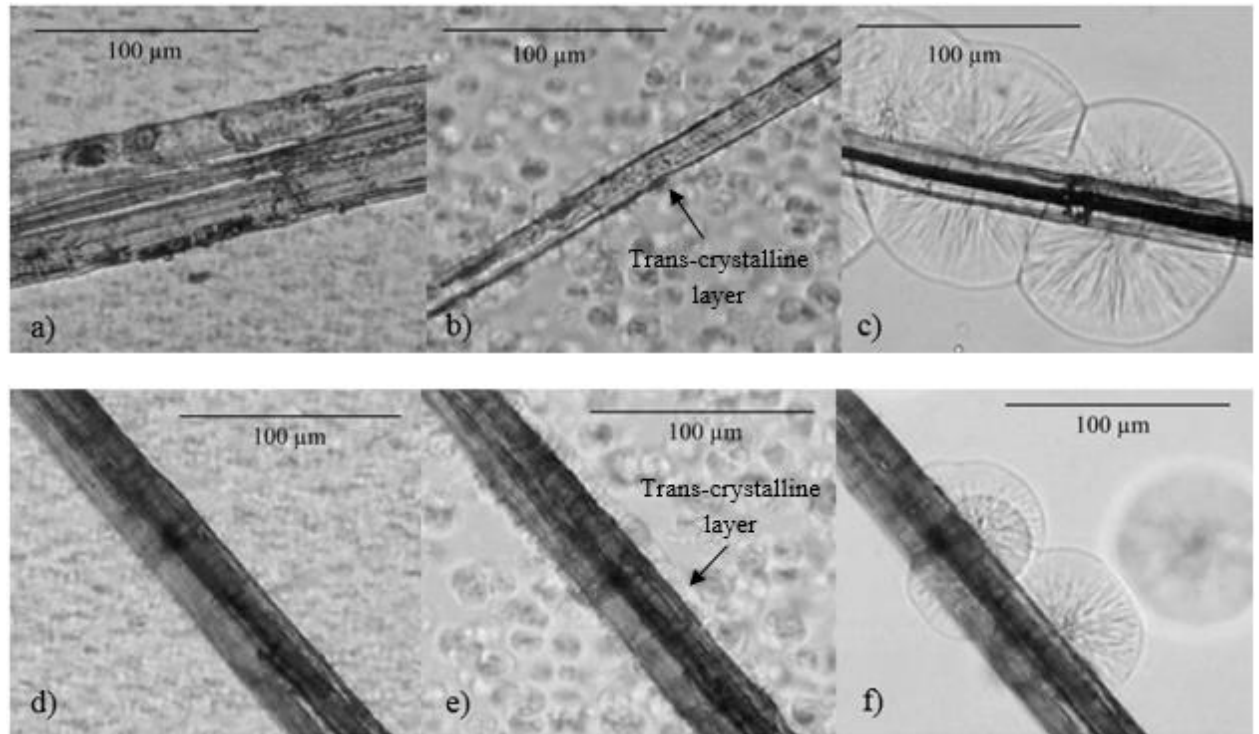


Figure 4-3: OM pictures of AR-F (above) and oxi-TiO₂-F (below) trans-crystallization in PLA from the melt state at a) and d) 80 °C during 100 min; b) and e) 110°C during 4 min; c) and f) 130°C during 20 min

From solid-state, nuclei density is so high that it gives rise to smaller spherulites and accordingly, trans-crystallization is very difficult to observe through OM. It is important to mention that trans-crystallization has a strong impact on stress transfer efficiency. Indeed, improving the adhesion between the trans-crystalline structure/fibers and the trans-crystalline structure/bulk spherulites increases stress transfer [66].

Table 4-1 summarizes crystallinity, after crystallization in quiescent conditions and under solicitations, for the 3 samples.

Table 4-1 Crystallinity after annealing treatments during ODs in quiescent conditions and under mechanical solicitations

Crystallinity (%)							
Under quiescent conditions				Under mechanical solicitations			
	80°C	110°C	130°C		80°C	110°C	130°C
PLA	30	27	38	PLA	30	39	41
AR-C	49	45	52	AR-C	46	47	51
oxi-TiO ₂ -C	52	49	52	oxi-TiO ₂ -C	51	48	53

As expected, crystallization of pure PLA was enhanced under solicitations at 110 and 130°C. Indeed, PLA crystallinity increases by 44 and 8% respectively. At 110°C, DMA solicitations could have generated high nuclei density and chain mobility. At 130°C, chain mobility is already high in quiescent conditions, which can account for the smaller crystallinity increase. At 80°C, nucleation is high but chain mobility is low due to high viscosity and, consequently, the growth is hindered.

For composite samples, crystallinity under solicitations and during quiescent conditions are quite similar. The simple presence of flax fibers is already enough to increase nucleation and reach the maximum crystallinity of PLA with no need of a mechanical solicitation. However, crystal morphology is probably different as strain-induced crystallization results in oriented crystals in the tensile axis.

Figure 4-4 depicts the WAXS curves. All the diffraction patterns of samples annealed in quiescent conditions (Figure 4-4 a) and under solicitations in DMA (Figure 4-4 b) during the ODs confirmed that crystallinity of all composite materials were similar independently from the annealing method, which is in accordance with DSC analyzes.

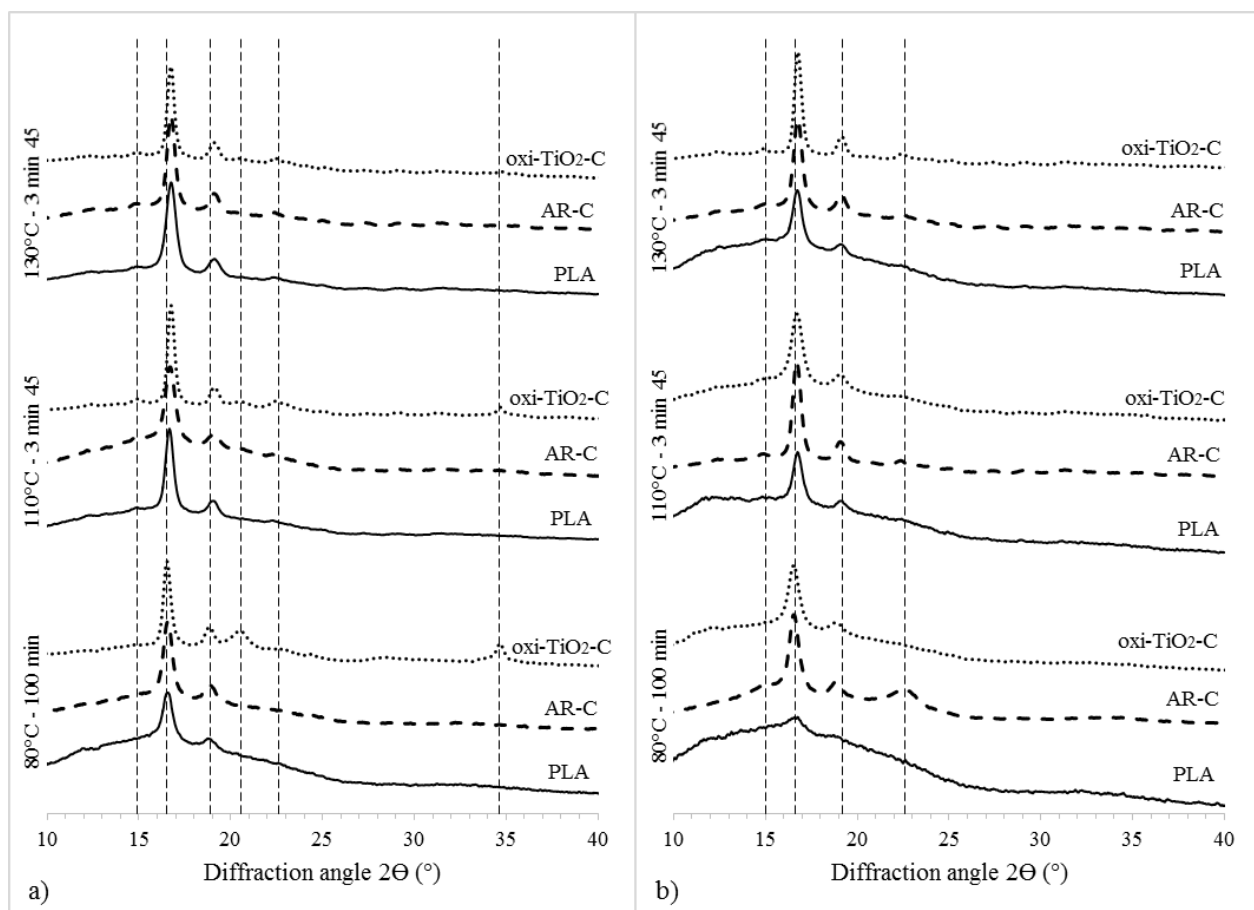


Figure 4-4: WAXS curves of annealed samples crystallized a) under quiescent conditions and b) under solicitations (DMA)

In the case of pure PLA crystallized under solicitation, a halo is still noticeable but it is not purely representative of an amorphous material, as DSC results suggested. At 80°C, it is even more pronounced. Stoclet *et al.* found that strain-induced crystallization at draw temperatures close to T_g resulted in a non-negligible mesomorphic phase. This form can still be described as a disordered structure but is almost as much cohesive as the crystalline form [172]. PLA chains manage to orientate towards the stretching direction but the three-dimensional crystalline form cannot be obtained, as reported by Mulligan and Cakmak who called this “nematic-like” order [173].

Moreover, at 80°C, the well-known PLA diffraction peaks in α' -form corresponding to the (110)/(200) and (203) planes appear at 16.6° and 18.9° respectively. The slight shift coming with the increase of crystallization temperature is an indication of the α' to α crystal modification. The other diffraction peaks correspond to flax cellulose diffraction. They can be seen at 14.9°, 20.6°, 22.8° and 34.9° and correspond to the

(101), (021), (002) and (004) planes respectively. They might be less visible in the case of AR-C because of the presence of hemicellulose and lignin that cover cellulose microfibrils. These results are in agreement with both DMA and DSC results.

4.5.3 Interface strength and impact resistance

Table 4-2 gathers the values of ILSS of the composites reinforced either with AR-F or oxi-TiO₂-F and annealed within the hot press without pressure from solid state, at 80, 110, and 130°C or quenched.

Table 4-2 Influence of the annealing treatment on the ILSS of AR-C and oxi-TiO₂-C

Annealing Treatment	Quenched	ILSS (MPa)				
		80°C 100 min	110°C 3 min 45 s	110°C 20 min	130°C 3 min 45 s	130°C 20 min
AR-C	27 ± 0.9	26.8 ± 0.7	27.2 ± 0.8	27.1 ± 0.6	26.2 ± 0.5	23.5 ± 0.8
oxi-TiO ₂ -C	31 ± 0.5	30.9 ± 0.8	31.3 ± 1.1	31 ± 1.2	30 ± 0.7	31.8 ± 1.0

It is clear that all annealing conditions during ODs have no effect on the ILSS of both composites. ILSS was close to 27 and 31 MPa for AR-C and oxi-TiO₂-C respectively. This corresponds to a 15% increase for oxi-TiO₂-C with respect of ILSS of AR-C because of the coating that improves the affinity between the matrix and the fibers [25]. Identical values of ILSS of quenched samples and annealed samples during the ODs seem to indicate that crystallization has no effect on the ILSS, which means that crystallization during these durations does not damage the interface and gives similar interfacial properties. Nevertheless, after 20 min, it is noticeable that the ILSS of the 130°C-annealed AR-C dropped drastically whereas it increased a bit for oxi-TiO₂-C. This result confirms the assumption that crystal growth at 130°C induces large spherulites that, in turn, could damage the AR-C weak interface and, thus, decrease the ILSS.

In order to investigate whether or not the interface damage can be linked to spherulite growth, samples were first annealed at 80°C for 20 min in quiescent conditions to increase nucleation density, and were then solicited in DMA at 130°C (Figure 4-5).

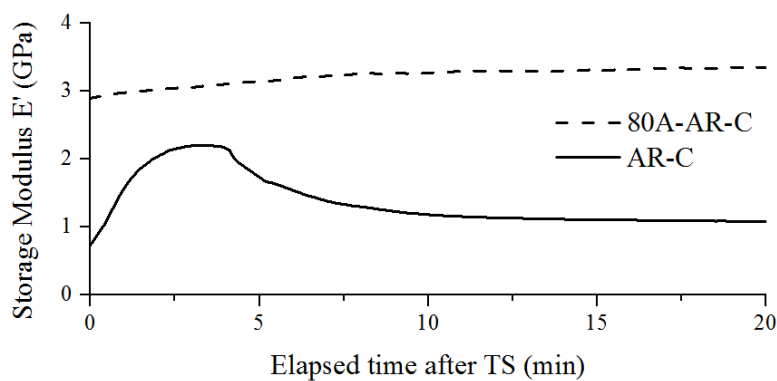


Figure 4-5: 130°C-isothermal DMA curves of an AR-C sample pre-annealed at 80°C for 20 min (80A-AR-C) in quiescent conditions as compared to a quenched AR-C

Figure 4-5 shows that after annealing AR-C at 80°C in quiescent conditions (80A-AR-C), it is clear that the drop of storage modulus previously noticed at 130 °C for AR-C is no longer present. Nuclei produced at 80°C hindered the growth of large spherulites and the interface damage of 80A-AR-C sample. 80A-AR-C reached a storage modulus close to 3 GPa, exactly as if it had been annealed at 80°C during 100 min.

Figure 4-6 depicts the impact strength of pure PLA, AR-C and oxi-TiO₂-C after quenching or annealing in quiescent conditions during the ODs of 100 min at 80°C and 3 min 45 s at 110 and 130°C. The aim was to confirm the hypothesis that annealing treatments led to similar properties independently from temperature if they were performed during the ODs previously found.

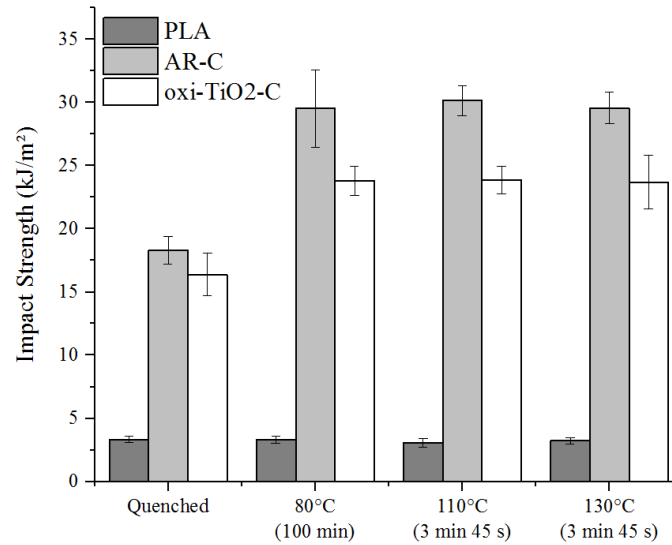


Figure 4-6: Influence of isothermal treatment during OD on the impact properties of pure PLA, AR-C and oxi-TiO₂-C

Figure 4-6 highlights that PLA impact strength was equal whatever the heat treatment, even though it exhibited higher crystallinity after annealing. This result is not surprising as PLA is well known to fail by crazing and has low resistance to crack initiation and propagation. Moreover, crystallites can be stress concentration initiators and decrease PLA impact strength [174]. These results seem in discordance with Bai *et al.* study where impact strength was found to increase with crystallinity [139]. However, they showed in their study that pure PLA impact strength was almost unchanged when it was not blended with PCL even though its crystallinity was maximum. Park *et al.* studied the effect of annealed (70°C and 100°C) PLA crystallinity on its fracture toughness K_{IC} . They reported a slight decrease of toughness between 0 and 12% of crystallinity and K_{IC} remained constant until 50% of crystallinity before dropping drastically [175]. As crystallinity of pure PLA was found to be within the range of 27 and 38%, it is not surprising to observe similar impact fracture behaviors.

Composites were found to have an impact strength between 5 to 10 times higher than pure PLA. Fibers orientation was transversal to the pendulum axis. Cracks had to propagate through every single fiber. A lot of energy may have been dissipated in between each of these fibers. Interfaces favor the increase of energy absorption by fibrous materials. Quenched AR-C absorbed 11.5% more energy than oxi-TiO₂-C because oxi-TiO₂-F present better interfaces with PLA than AR-F. Defects at interfaces

dissipate energy in the same way that crazes do whereas cracks propagate through the fibers when they adhere well to the matrix.

It is noteworthy that after annealing, irrespective of annealing temperature, the impact strength of both composites increased. It was noticed in the SBS study that all ILSS were constant, even after annealing, for composites heat-treated during OD. Unlike impact strength for which energy absorption is also influenced by the materials bulk properties, ILSS is mainly dependent of interfacial adhesion.

Impact strength increase was the same for all investigated annealing temperatures. Nucleating effect of the fibers enhanced PLA crystallization in the bulk and at the interfaces. Similarly to what has been done by blending PLA with different flexible matrices, natural fibers such as flax can bring this flexibility and increase the impact strength of the composites.

Annealed AR-C showed a 26% higher impact strength than oxi-TiO₂-C. Two reasons may explain this difference. Firstly, the improved adhesion of oxi-TiO₂-F with PLA, as previously discussed, and secondly, better adhesion of the trans-crystalline layer on TiO₂ coated flax fibers. Trans-crystallization is known to avoid crazing propagation [58]. Thus, the presence of TiO₂ diminishes the apparition of crazes, defects and voids which normally dissipate a lot of crack energy and increase the impact strength.

After 20 minutes of annealing (Figure 4-7), impact strength of oxi-TiO₂-C drastically decreased by more than 25%. As discussed with SBS and OM results, trans-crystallization might have reinforced the interface between the fibers and the matrix and, as a result, decreased the impact strength. Moreover, bulk crystals must have reached their maximum size and weakened the whole material.

The impact strength drop was much lower for AR-C, especially at 130°C. Indeed, it decreased of only 10%. This confirms the hypothesis of interface decohesion. Indeed, maximum crystals size in the bulk decreased the impact strength but a parallel phenomenon of interfacial decohesion absorbed a part of the energy and limited the drop of impact energy.

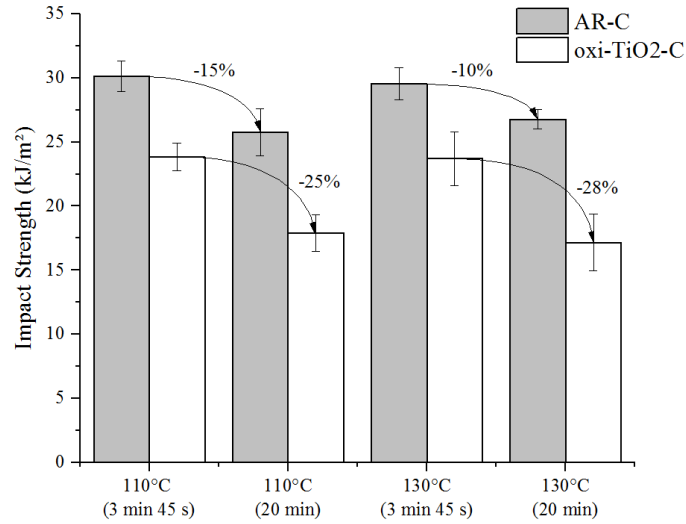


Figure 4-7: Composites impact strength after OD and 20 min-annealing at 110°C and 130°C

SEM analyses were carried out after impact tests to investigate the influence of annealing during the ODs on the fracture behavior of AR-C and TiO₂-C.

SEM pictures in Figure 4-8 confirm the conclusions drawn previously. Indeed, the interface quality is the same between all the AR-C and all the oxi-TiO₂-C respectively. Voids are noticeable at the fiber/matrix interfaces of AR-C and AR-F pulled out of the matrix. In the case of oxi-TiO₂-C, cracks propagated through the fibers and induced a fragile behavior, due to the TiO₂ coating. Indeed, it improved the adhesion between the fibers and the matrix, which decreased the impact energy absorption for oxi-TiO₂-C as compared to AR-C.

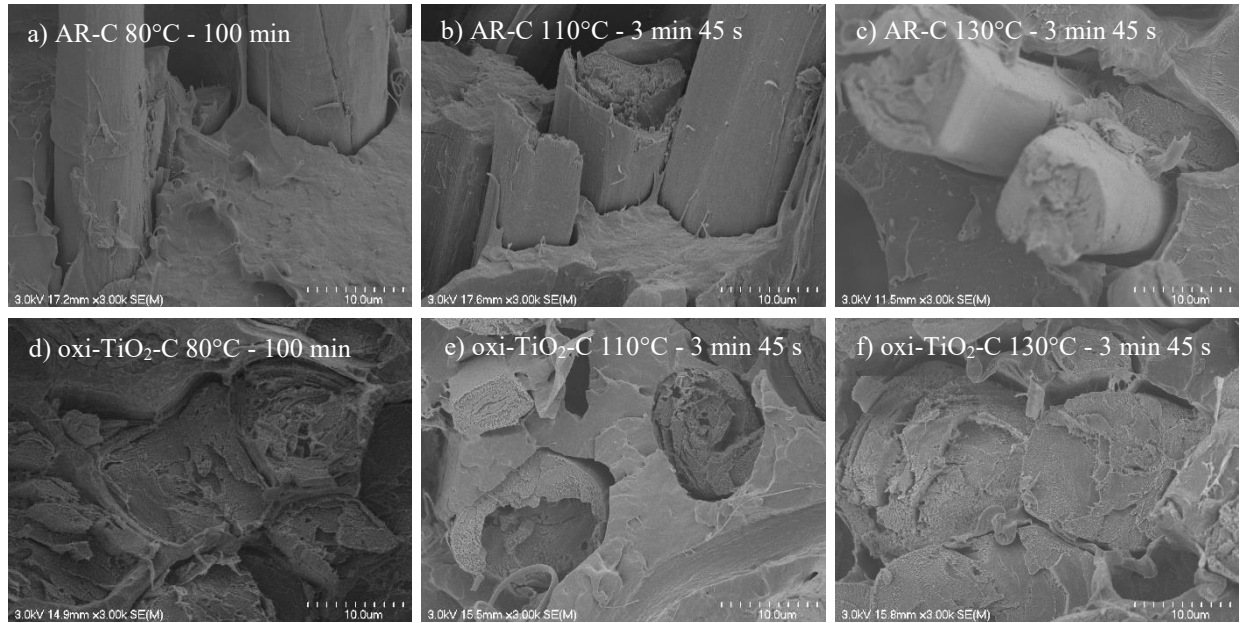


Figure 4-8: SEM pictures of fractured AR-C and oxi-TiO₂-C after impact testing

4.6 CONCLUSIONS

In this study, composites made of PLA and reinforced with either as received flax fibers (AR-F) or oxidized and TiO₂ coated fibers (oxi-TiO₂-F) were annealed in order to study the effect of crystallization on their physical and mechanical properties. Several conclusions can be drawn:

- A method to determine the optimum conditions of composites annealing (i.e. time and temperature) was developed via DMA.
- For PLA/flax composites, at 80, 110 and 130°C, the ODs of annealing were found to be 100 min, 3 min 45 s and 3 min 45 s, respectively. The most time and thus cost effective heat treatment was concluded to be 3 min 45 s at 110°C.
- Storage moduli found in DMA were equivalent after all treatments during the ODs for oxi-TiO₂-C (between 2.5 and 3 GPa) and AR-C (between 2 and 3 GPa). The difference between AR-C and oxi-TiO₂-C was explained by better interfacial adhesion between the fibers and the matrix of oxi-TiO₂-C.
- AR-C interfaces began to get damaged for longer heat treatments because of non-optimal trans-crystallization and crystal growth at 110 and 130°C. These phenomena did not appear at 80°C because of the slower crystal growth and the smaller spherulite size. Neither interfacial nor mechanical properties decreased

for oxi-TiO₂-C because of a better adhesion ensured by the TiO₂ coating and thus, a good stress transfer.

- DSC and WAXS studies in quiescent conditions and under solicitations during the ODs revealed high crystallinities, similar for all composites and close to 50%, regardless of the annealing temperature. The different ODs are thus equivalent whether composites are crystallized in quiescent conditions or under solicitations.
- SBS results confirmed that the drop of storage modulus for AR-C at 130°C was mostly due to interfacial detachment with its ILSS decreasing from 27 MPa for quenched AR-C to 23.5 MPa for 130°C-20 min annealed AR-C, corresponding to a drop of 13%.
- Impact tests showed that annealing composites during the ODs at their respective temperature led to equivalent properties. Oxi-TiO₂-C impact strength was 20% lower as TiO₂ reinforced the interface quality of the composites and thus, diminished energy dissipation that is favored in weaker, defective and cracked interfaces as in AR-C. Impact results for longer annealing times confirmed the hypothesis of interfacial detachment.

4.7 ACKNOWLEDGMENTS

The authors would like to thank the National Science and Engineering Research Council (NSERC) of Canada, and the Consortium de Recherche et Innovations en Bioprocédés Industriels du Québec (CRIBIQ) for financial support.

4.8 DATA AVAILABILITY

The raw/processed data required to reproduce these findings cannot be shared at this time as the data also forms part of an ongoing study.

CHAPITRE 5. BIO-COMPOSITES PLA/LIN: EFFET DE TRAITEMENTS DE SURFACE À BASE DE POLYPHÉNOLS SUR L'ADHÉSION INTERFACIALE ET LA DURABILITÉ

Auteurs et affiliations :

Marie Bayart¹, Kokou Adjalle², Amadou Diop³, Pierre Ovlaque¹, Simon Barnabé², Mathieu Robert⁴ et Saïd Elkoun^{4*}

¹ Candidat(e) au Ph.D., Carrefour d'Innovations en Technologies Écologiques (CITÉ), Université de Sherbrooke, Québec, Canada J1K 2R1

² Professeur, Université du Québec à Trois-Rivières (UQTR), Trois-Rivières, Québec, Canada G8Z 4M3

³ Ph.D., Université du Québec à Trois-Rivières (UQTR), Trois-Rivières, Québec, Canada G8Z 4M3

⁴ Professeur, Carrefour d'Innovations en Technologies Écologiques (CITÉ), Université de Sherbrooke, Québec, Canada J1K 2R1

Date de soumission : 17 Mai 2019

Statut: Soumis

Journal: Fibers and Polymers

Titre original: PLA/flax fiber bio-composites: effect of polyphenol-based surface treatment on interfacial adhesion and durability

5.1 RÉSUMÉ

Le présent travail visait à étudier l'adhésion interfaciale entre une matrice d'acide polylactique (PLA) et des fibres de lin modifiées par l'intermédiaire de lignine et de tanin, deux types de composés polyphénoliques biosourcés dérivés de déchets ou de sous-produits de l'industrie du papier, comme revêtement de fibres de lin. La modification de la surface des fibres de lin a été effectuée à l'aide d'une méthode de revêtement par trempage-retrait et d'une solution de tanin condensé ou de lignine kraft à différentes concentrations allant de 1 à 7 % (p/V). Les résultats ont montré que l'utilisation de solutions de revêtement composées de 1% de tanin condensé ou de lignine Kraft a conduit à une amélioration significative de l'adhésion interfaciale des composites. Cependant, le tanin a montré une meilleure compatibilité avec le PLA et les fibres de lin avec une augmentation de 17 et 29% de la résistance ultime à la flexion et de la résistance au cisaillement interlaminaire des composites, respectivement. Ces résultats s'expliquent par une concentration plus élevée de groupements hydroxyl dans le tanin et donc une bonne réactivité avec la cellulose et le PLA. De plus, une diminution des propriétés mécaniques a été observée pour les solutions de revêtement riches en lignine ou en tanin. Ce résultat a été attribué à des couches de revêtement plus épaisses ainsi qu'à la présence de molécules de lignine ou de tanin dans la matrice PLA, loin des fibres.

5.2 ABSTRACT

The present work aimed to investigate the interfacial adhesion between modified flax fibers and polylactic acid (PLA) using lignin and tannin, two types of eco-friendly polyphenolic compounds derived from waste or paper industry byproducts, as flax fibers coating. The surface modification of flax fibers was performed using a dip-coating method and a solution of condensed tannin or Kraft lignin at different concentration ranging from 1 to 7% (wt/V). The results evidenced that using coating solutions made of 1% (wt/V) of condensed tannin or Kraft lignin led to significant improvement of the composites interfacial adhesion. However, tannin showed better compatibility with PLA and flax fibers with a 17 and 29% increase in the ultimate flexural strength and interlaminar shear strength of the composites, respectively. These results were explained by tannin higher concentration of hydroxyl functions as compared to lignin and thus, good reactivity with cellulose and PLA. Moreover, a decrease of the mechanical properties of composites was observed for coating solutions

rich in lignin or tannin. This result was ascribed to thicker coating layers as well as the migration of lignin or tannin molecules in PLA bulk.

Keywords: Kraft lignin, condensed tannin, polylactic acid, flax fibers, interfacial adhesion

5.3 INTRODUCTION

Nowadays, limiting and valorizing waste are becoming crucial for the future of our planet and the next generations. Since the early sixties, the lifestyle of the modern society has shifted towards the use of tremendous quantities of plastic and composite products, especially in the packaging and transportation sectors. Most of all these polymer-based materials are derived from oil; a non-renewable and non-biodegradable resource with limited recyclability.

Replacing plastics by other materials is unrealistic, since they possess unique properties, such as good mechanical performance, low density, transparency, low cost, heat sealability, chemical resistance, barrier capacity, etc. [176], [177]. Reducing the demand in polymers by changing our way of consuming, by for instance, reducing or prohibiting the use of polymers in single-use applications such as disposable cutlery, is already in progress. But for the rest, researchers and industrialists must focus on alternative solutions such as biopolymers derived from renewable and non-toxic sources and, in some cases, biodegradable under specific conditions.

Bioplastics include biodegradable and biobased polymers, the latter meaning that these plastics are synthesized from biomass or renewable resources [45]. Aliphatic polyesters such as polycaprolactone (PCL), polyglycolic acid (PGA), polyhydroxybutyrate (PHB) and polylactic acid (PLA) are some of the most common biodegradable synthetic polymers because of their potentially hydrolyzable ester bonds [178], [179]. Nevertheless, despite its biodegradability, PCL is petroleum-based whereas PGA, PHB and PLA all belong to both the biodegradable and biobased categories. PGA also is not well suited as a composite matrix because of its high density (1.500-1.707 g/cm³), and its high melting point (220-233°C) that could lead to thermal degradation of bio-reinforcements [8]. PHB and PLA exhibit somehow similar properties except from their glass transition temperature (T_g), which is between 5 and 15°C for PHB and is very low with respect to that of PLA (45-60°C) [8]. Finally, PLA is produced at industrial scale and has competitive properties with conventional petro-based polymers such as

PP [135]. Oksman *et al.* measured a flexural modulus of 3.4 GPa and a tensile strength of 60 MPa for PLA as compared to 1.6 GPa and 30 MPa for PP, respectively [60]. PLA has a low melting point at around 175°C and can be blended with other natural elements with low thermal resistance and processed into molded parts, films and fibers [12]. However, PLA has disadvantages such as high brittleness and lack of ductility that limit its use in some applications [14]. It is also more expensive than conventional petroleum-based thermoplastics [15].

Many studies deal with compounding PLA with reinforcing particles or fillers. For instance, natural fibers (NF) such as kenaf, jute, flax and so on, have often been used in PLA-based composites [59], [60], [152], [180], [181]. NF are biodegradable, renewable, very abundant and available at low cost [9], [30]. They exhibit high specific properties and low density (1.5 g/cm³ for flax as compared to 2.6 g/cm³ for glass [182]), making them interesting for applications where lightweight is requested, such as in the transport sector.

Among NF, flax has been cultivated for thousands of years and its use in the manufacture of food and fabrics in Europe and Asia dates back to 30,000 years BC [183]. Canada is currently the world's largest flax producer and flaxseed is the main objective of flax cultivation [5], [6]. Its residues are currently burned or plowed back into the ground, meaning that there are large potential resources of flax straw and thus, fibers [6]. It has been demonstrated in previous work that combining PLA with flax fibers led to an increase of its impact resistance by a factor 10.

However, NF and thus, flax fibers, also have drawbacks such as a high hydrophilicity, which means that they have a strong tendency to absorb water [21]. The fibers then swell and induce cracks in the matrix that will act as stress concentrators during mechanical solicitation and affect the durability and strength of the composites. Due to their difference in polarity and hydrophilic/hydrophobic behavior, flax fibers and polymer matrices also present low interfacial properties that often reduce their potential as reinforcing agents [20]. Thus, these disadvantages must be addressed to improve properties and durability of flax fibers and NF in general, and to promote their use in a wide range of applications.

To overcome these problems, different surface treatments were reported such as silanization, acetylation, alkali treatment and chemical grafting [72], [118], [157],

[184]. Previous studies also focused on the coating of flax with, for the first, silica nanoparticles dispersed in epoxy and, for the second, a thin film of titanium dioxide [105]. These researches have successfully demonstrated a strong adhesion between flax and PLA through an intermediate interfacial layer in both cases. However, the proposed surface treatments are either expensive or require the use of non-environmentally friendly chemicals. They can be used for technical applications where high performances are required but in the case of larger-scale production, the development of cheaper and more ecological treatments is awaited with great interest.

Lignin is the second most available natural polymer on the planet, right after cellulose [185]. Lignin production, as a co-product of the paper industry, reaches nearly 70 million tons, but is mainly used as a heat generator or disposed of in landfills [186]. However, lignin could be used as a compatibilizing agent in NF-reinforced polymers (NFRP). Indeed, it is a highly branched aromatic polymer, which has polar hydroxyl groups that could react with NF, on the one hand, and non-polar hydrocarbon and benzene rings that could have a good affinity with matrices on the other [187].

The Kraft process is the most widely used in the world to produce paper pulp [188]. Black liquor, which is the main waste produced in this pulping process (40% recyclable pulping chemicals and 60% organic compounds, mainly lignin), can be precipitated, neutralized with an acid solution and dried to obtain Kraft lignin (KL) in solid form [93], [94]. Despite the fact that KL has lower molecular weights than the original lignin, studies report that it can be used as an effective NF/polymer coupling agent [189].

Tannins are, after cellulose, hemicellulose and lignin, the world's fourth most abundant biochemical resource [190]. These polyphenols have been used as a natural mordant since the beginning of textile coloration as they improve the affinity between natural fibers and different dyes [96]. Researchers reported that tannins were an effective dyeing mordant for cotton and silk [191], which means that they should be compatible with other natural fibers with high cellulose content such as flax. Tannins can be classified into two categories: hydrolyzable and condensed. The latter represents 90% of the world commercial tannin production [99]. Their high hydroxyl group content induce complexing with proteins, metal ions and other macromolecules such as polysaccharides and especially cellulose [101], [192]. In a nutshell, although Kraft lignin and condensed tannins are polyphenolic compounds that can potentially react

with cellulose and PLA, to the best of the authors' knowledge, they are rarely used in biocomposites.

The objective of this study was to modify, by a dip-coating process, flax fibers surface using Kraft lignin and condensed tannin and to investigate interfacial adhesion, thermomechanical properties, water uptake, durability and morphology of modified flax fibers/PLA composites.

5.4 EXPERIMENTATION

5.4.1 Material

Unidirectional flax fabrics were purchased from FRD (Fibres Recherche Développement), France. The average diameter of the single fibers was verified by optical microscopy and was about 10 μm . Kraft lignin (KL) and condensed tannin (CT) powders were provided by DuPont Chemicals and Fluoroproducts, USA and Tanac, Brazil, respectively. CT was extracted from black wattle bark. PLA 4032D pellets were supplied by NatureWorks LLC.

5.4.2 Fiber treatment

To remove waxes from their surface, all fibers were immersed in a reflux of boiling acetone for 45 minutes, prior to immersion in KL or CT solutions.

The solubility of lignin is known to be difficult and dependent on its chemical structure, which is very complex and varies depending on the pulping process [193]. KL is soluble in aqueous alkaline solutions, but since the composite production process involves heating, reactions may occur due to high alkalinity and fibers could suffer from dramatic degradation. It was therefore relevant to determine the solubility of KL in other organic solvents to determine the most appropriate. Water, ethanol, acetone and acetone/water 70:30 V/V were tested and compared because they are known to partially dissolve lignin [194], [195]. In addition, it was proven that fractionation of lignin, to obtain specific molecular weight lignin fractions, with a mixture of acetone and water 70/30 increased the total phenolic hydroxyl content [196]. KL was insoluble in water and its solubility in ethanol, acetone and acetone/water (70/30 V/V) was 2.9, 4.2 and 7.1% wt/V, respectively. Therefore, a 70:30 V/V acetone/water solution was chosen to dissolve KL for this study while aqueous solutions of CT were prepared since CT is water soluble.

Since the solubility of KL in the chosen solvent was 7%, different concentrations (wt/V) of KL within 1 to 7% were prepared in order to determine the ideal concentration leading to optimal composite properties. For comparison purposes, aqueous solutions of CT were prepared within the same concentration range. Flax fibers were immersed in the different solutions for 5 minutes then, dried at room temperature for 2 hours and finally, dried at 50°C in a vacuum oven for 48 hours. The fibers coated with KL and CT were referred to as x-KL-F and x-CT-F, where x is the concentration of KL or CT in the coating solution and F stands for fiber. For the sake of simplicity, KL-F and CT-F refer to modified fibers whatever the KL or CT concentrations.

5.4.3 Composites processing

Unidirectional composites were prepared by compression molding 300 µm thick PLA sheets and flax fabrics (i.e. untreated, KL-F and CT-F) stacked alternately. A Carver hydraulic press was used at 200°C, following the pressure cycle described in previous work.

Composites were referred to as x-KL-C and x-CT-C, where x is the concentration of KL or CT in the coating solution and C stands for composite. For the sake of simplicity, KL-C and CT-C refer to modified composites for all concentrations.

5.4.4 Nuclear magnetic resonance (NMR)

Quantitative ^{31}P NMR spectra of KL and CT were obtained following published procedures with 2-chloro-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaphospholane as phosphitylating reagent and N-hydroxynaphthalimide as internal standard (IS) [197], [198]. A 500 MHz Bruker spectrometer, equipped with a broadband inverse probe dedicated to ^{31}P , was used to collect NMR spectra of the obtained mixtures. Each analysis was performed using 512 scans with acquisition and delay times set at 0.2 and 5.0 s, respectively. The concentration of hydroxyl groups in KL (aliphatic, carboxylic, syringyl (S^{a}) phenolic, guaiacyl (G^{a}) phenolic, p-hydroxyphenyl (H^{a}) phenolic, condensed phenolic) or CT (aliphatic, ortho-disubstituted hydroxyls (C14), ortho-unsubstituted hydroxyls (C1, C3), ortho-substituted hydroxyls (C13, C15)) was obtained by integrating the different regions of the spectra as described in detail elsewhere [198]–[200].

5.4.5 Scanning electron microscopy (SEM)

In order to characterize the fiber coating as a function of the concentration of KL or CT in the coating solution, SEM analyses were performed using a Hitachi S-3000N with the secondary electron (SE) mode at 5 kV. Analyses were carried out on KL-F and CT-F. Composites were also observed to characterize the fiber/matrix interface and to investigate the influence of the coating thickness. The same composites were also observed after the water absorption test to study the durability of the coatings. All samples were metalized with Pd-Au.

5.4.6 Thermal analysis

Thermogravimetric analyses (TGA) were performed on a Mettler Toledo TGA/DSC 3+. Thermal degradation temperature of KL-F and CT-F was determined using temperature scans from 25 to 600°C at a heating rate of 10°C/min under argon (30 µL/min).

Differential scanning calorimetry (DSC) measurements were performed on composite samples and pure PLA in a TA Instruments DSC Q2000 to measure the crystallinity of the composites after processing. Scans from 25 to 190°C were carried out at a heating rate of 5°C/min.

5.4.7 Composites mechanical and interfacial properties

5.4.7.1 Flexural tests in 3 point bending mode

Flexural tests were performed on a Zwick/Roell z050 test machine according to ASTM D790. 60 x 12 x 3 mm composite specimens were prepared. A span/thickness ratio of 16:1 was set as well as a speed of 1 mm/min. The flexural modulus (E_f), ultimate flexural strength (UFS) and strain at break (ϵ) were determined.

5.4.7.2 Short beam shear (SBS)

SBS tests were performed following ASTM D2344 on 18 x 6 x 3 mm composite specimens. A span/thickness ratio of 4:1 was set as well as a speed of 1 mm/min. The ILSS of the composite samples was calculated according to equation (1):

$$ILSS = \frac{3}{4} \frac{P_m}{bd} \quad (1)$$

Where ILSS is the maximum interlaminar shear strength, P_m is the maximum applied load, and b and d are the width and thickness of the specimens respectively.

5.4.7.3 Dynamic mechanical analysis (DMA)

DMA was carried out on composite samples in single cantilever (SC) mode in a PerkinElmer DMA 8000. Temperature scans were performed from 25 to 150°C at a heating rate of 5°C/min, a frequency of 1 Hz, a static to dynamic force ratio of 1.5 and a displacement of 0.05 mm.

5.4.8 FTIR and micro-FTIR

FTIR and micro-FTIR were used to investigate the migration of KL and CT in the composite. A Jasco FTIR-4600 spectrometer was used to collect the spectra of pure PLA, KL and CT powders and flax fibers. The aim was to obtain the characteristic peaks of the different elements in order to map the migration of KL and CT molecules in the composites. For that purpose, two characteristic peaks of KL and CT were monitored, that is to say, peaks at 1597 cm^{-1} due to aromatic skeletal vibrations in KL and at 1603 cm^{-1} , already reported by Grasel *et al.* and related to C=C-C functional groups, aromatic ring stretch, in black wattle polyphenolic extracts such as CT [201], [202].

A Jasco IRT-5200 Irtron Infrared microscope was used to map KL and CT molecules within a cross section of a composite. A schematic representation of a micro-FTIR mapping is given in Figure 5-1.

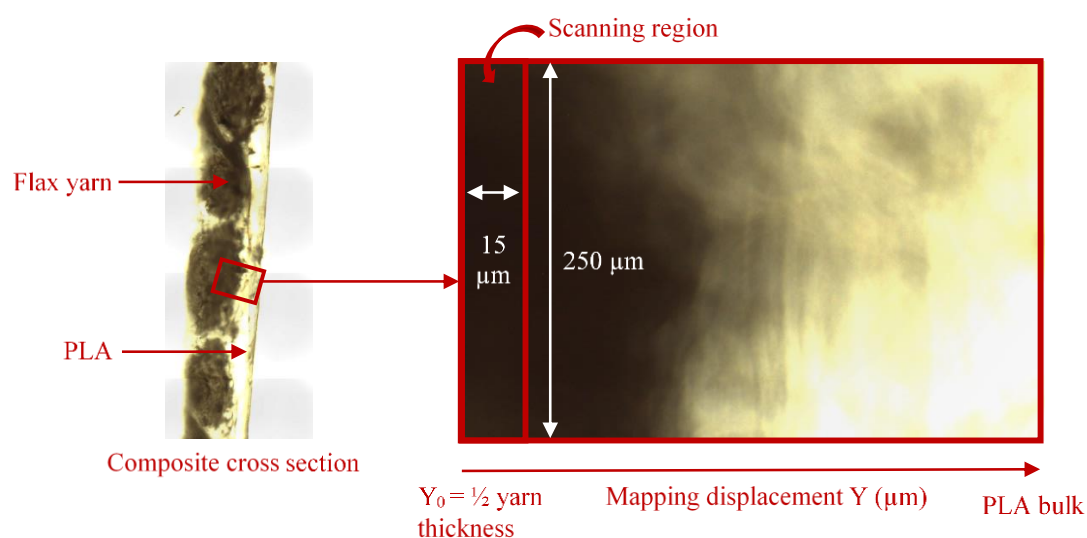


Figure 5-1 Schematic representation of a micro-FTIR mapping in a composite sample

A X16 Cassegrain objective lens was used in transmission mode to perform linear measurements with apertures of 250 x 15 μm from the center of the flax yarn to the PLA bulk. All collected FTIR spectra were based on an accumulation of 50 scans. 1597 cm^{-1} and 1603 cm^{-1} related functions were respectively mapped in KL-C and CT-C samples as well as in the reference sample to investigate any migration of KL and CT molecules into the PLA bulk.

5.4.9 Water sorption and durability

Water sorption was evaluated for single yarns using a First Ten Angstroms DCA-100 contact angle tensiometer to study the role of fibers in water absorption of composites and to understand the importance of interfacial adhesion in these composites. The single yarns were first weighed and approached the water surface at 0.2 mm/min until contact was made. The mass of the yarns was then collected every second until they reached water saturation.

Water absorption in KL-C, CT-C and pure PLA was measured according to ASTM D570. Specimens were dried until a constant mass was reached, with the accuracy of 0.1 mg, and then immersed in a water bath at 50°C. Five specimens of each condition were periodically removed from water, surface dried and weighed immediately, until they reached full saturation. Water uptake was calculated using equation (2), where % M is the mass uptake due to moisture absorption, M_{cond} the mass during conditioning and M_{dry} the mass before conditioning.

$$\%M = \frac{100 \times (M_{cond} - M_{dry})}{M_{dry}} \quad (2)$$

Following Fick's theory of diffusion, the diffusion coefficient was calculated by plotting the water uptake as a function of the square root of time divided by the specimen thickness. At short times, Fick's law is given by equation (3) where D is the diffusion coefficient, L is the specimen thickness, t is time, M_t is the percentage of water absorbed at time t , M_∞ is the equilibrium mass gain and k is the slope of the linear part of the curve $M = f\left(\frac{\sqrt{t}}{L}\right)$ [15].

$$D = \frac{\pi}{(4M_\infty)^2} \left(\frac{M_t L}{\sqrt{t}} \right)^2 = \pi \left(\frac{k}{4M_\infty} \right)^2 \quad (3)$$

Durability was assessed by calculating the retention rates of the mechanical properties of the materials as follows:

$$R_r^{Ef} = \frac{Ef_{(final)}}{Ef_{(initial)}} \times 100 \quad (4)$$

Where R_r^{Ef} is the retention rate of the flexural modulus, $E_{f(final)}$ is the flexural modulus after conditioning and $E_{f(initial)}$ is the flexural modulus before conditioning. This calculation was also performed for the UFS of the materials and their ϵ .

5.5 RESULTS AND DISCUSSION

5.5.1 KL and CT properties

5.5.1.1 Hydroxyl group content in KL and CT powders

Quantitative ^{31}P NMR analyses were conducted to assess the hydroxyl group content of KL and CT. Hydrogen bonding is most likely to happen between KL or CT, cellulose and PLA. The intensity of these interactions depends on the hydroxyl content of KL or CT but also on the environment and the type of each hydroxyl group. Phenolic and uncondensed moieties are generally responsible for the reactivity of lignin [203]. In addition, steric hindrance of KL reduces accessibility and, therefore, reactivity. These OH content is important to correlate KL or CT reactivity and optimal concentration in the coating solution. The spectral regions corresponding to each characteristic group were integrated and the results are summarized in Table 5-1.

It reveals that CT contains significantly more hydroxyl groups than KL with a total phenolic-OH of 24.883 mmol/g as compared to 4.07 mmol/g (condensed and uncondensed Phenolic-OH), respectively. These results suggest that CT is more likely to promote strong bonding to cellulose and PLA than KL. Diphenylmethane (DPM) moieties are formed during Kraft pulping [204].

Table 5-1 Quantitative ³¹P NMR signal assignments of KL and CT (o=ortho; sub=substituted)

KL	-COOH	Aliphatic-OH	Uncondensed Phenolic-OH			Condensed Phenolic-OH		
			G ^a	S ^a	H ^a	DPM	4-O-5'	5-5'
(mmol/g)	0.35	1.84	2.03	-	0.14	0.68	0.45	0.77
Total (mmol/g)	0.35	1.84	2.17			1.9		
CT	Aliphatic-OH	o-disub-OH (C14)	o-unsub-OH (C3)	o-sub-OH (C13,C15)		o-unsub-OH (C1)		
(mmol/g)	22.206	3.306	3.481	9.819		8.277		
Total (mmol/g)	22.206	24.883						

5.5.2 Effect of the KL and CT concentration in the coating solution on the fiber properties

5.5.2.1 Morphology

Figure 5-2 presents the SEM images of uncoated, KT and CT coated flax fibers. It is clear that both coatings (KL or CT) lead to a smoother fiber surface. However, above 2% of KL in solution, micro cracks clearly appear and may reduce the composite properties. For 5 and 7-KL-F, free aggregates on the surface of the fibers can be noticed, suggesting that KL was in excess. By contrast, for CT-F, micro-cracks are visible only at 7% with no free aggregates, which means that all CT have reacted but might still be in excess in terms of coating layer thickness.

In the dip-coating process, the thickness of the coating layer is governed by the concentration of the solution and the drawing speed [205]. Increasing the concentration of coating molecules within the coating solution or decreasing the drawing speed lead to an increase of coating layer thickness. In fiber-reinforced composites, the coating thickness should be optimized to achieve maximum load transfer between the fibers and the matrix without compromising some mechanical properties. Indeed, thick coatings lead to a decrease of composite mechanical properties [206]. In contrast, thin coating layer could lead to an increase of tensile and flexural properties, shear strength, but a decrease of impact toughness and ductility [207], [208].

As the coating thickness was not constant and impossible to determine through the SEM images, the mass uptake of the fibers after coating was used as an indirect indication of

the coating thickness. On the one hand, the mass uptake after coating of the 1, 2, 3, 5 and 7-KL-C was 3.4, 6.1, 8.6, 14.1 and 20.3%, respectively. On the other hand, that of the 1, 2, 3, 5 and 7-CT-C was 3, 6.2, 8.7, 13.7 and 18.2%, respectively.

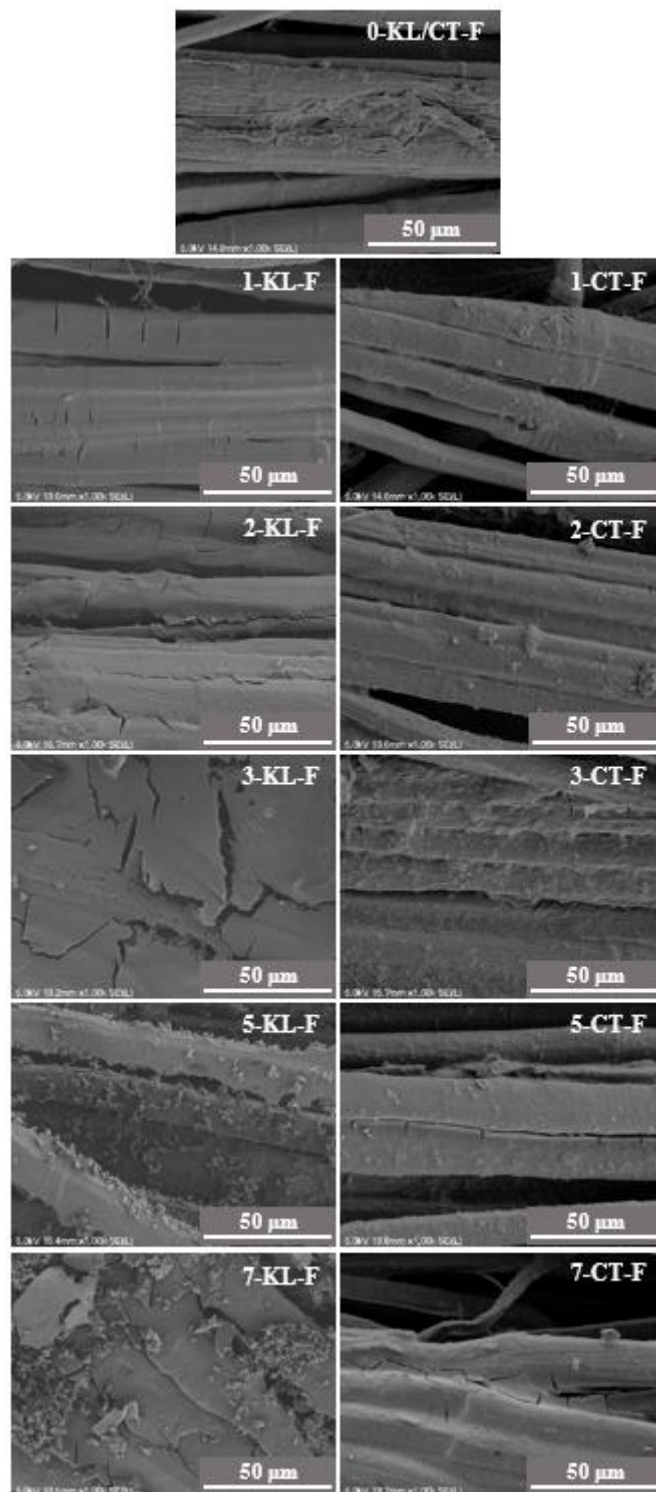


Figure 5-2 SEM images of the surface of KL-F and CT-F as a function of KL and CT concentration in the coating solution

5.5.2.2 Thermal resistance

TGA analyses were performed to determine the effect of the two coatings (KL and CT) on the thermal resistance of the fibers. Analyses of pure KL and CT were performed independently. The main degradation peak was observed at 402, 262 and 374°C for KL, CT and the raw fibers, respectively. Figure 5-3 depicts TGA results. Obviously, the effect of KL or CT coating on the degradation temperature of the fibers is quite different.

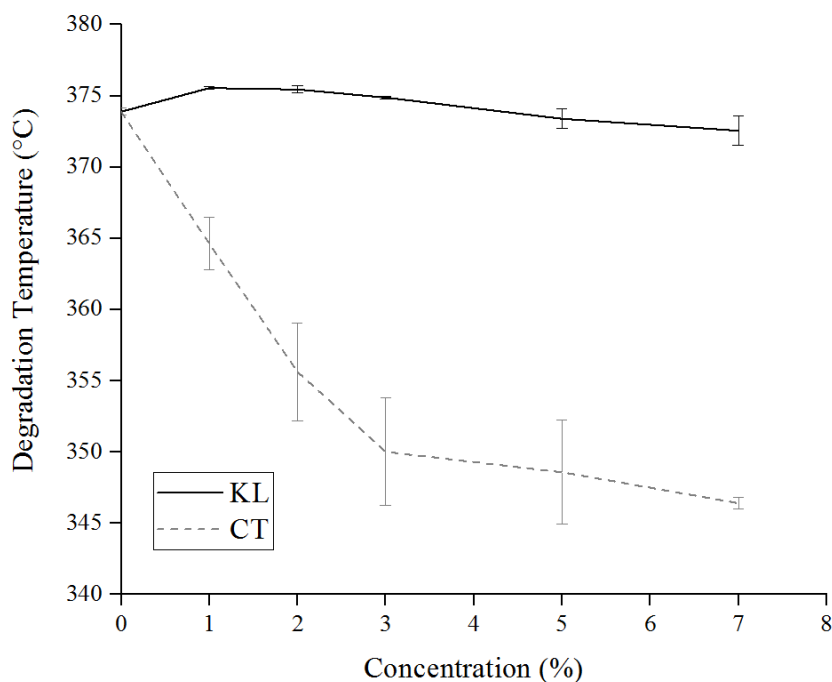


Figure 5-3 Flax fiber degradation temperature as a function of KL and CT content in the coating solution (in % wt/V)

Indeed, KL seemed to have no effect on the degradation temperature of the fibers while the CT coating led to a decrease of the fiber degradation temperature, due to low intrinsic thermal resistance of CT molecules. The degradation temperature of CT-F dropped drastically from 1 to 3% and seemed to level off down to 345-350°C above 3% of CT. It has been reported that tannins can autocondense on a lignocellulosic substrate and that cellulose, and particularly crystalline cellulose, can accelerate autocondensation of tannin [209]–[211]. This may have induced the grafting of higher molecular weight tannin molecules onto the surface of the fibers, which hindered degradation. This result is consistent with SEM images where all CT molecules had reacted, even though the CT content in the solution was high.

5.5.2.3 Water sorption

Water sorption trend of raw and modified flax fibers was studied as a function of the KL or CT concentration (Figure 5-4). As it can be seen, water sorption increases with KL or CT concentration for both coatings, which means that the hydrophilicity of the fibers is increased due to the high hydroxyl group content in KL and CT. However, KL-F water uptake at saturation was lower than that of CT-F and 0-KL/CT-F (raw fibers). KL molecules might have impregnated the fibers, filled their porosities and voids between the fibers in the yarns. It may have reduced water absorption but probably increased water adsorption at the same time, due to the hydrophilic coating layer at the fiber surface, which, in turn, can explain the faster water uptake at the beginning of the test.

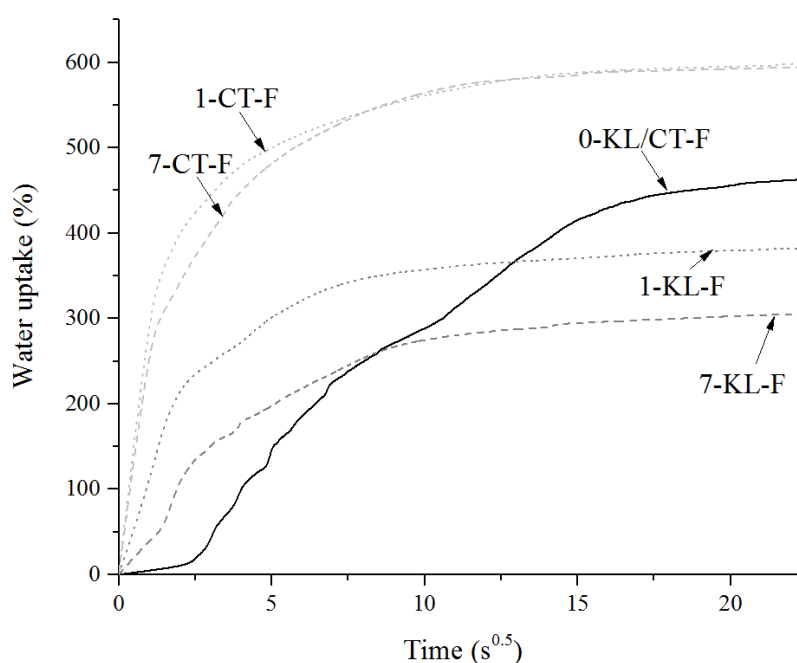


Figure 5-4 Water uptake as a function of time in flax fiber yarns

1 and 7-KL-F water uptake at saturation was 380 and 310%, respectively. This corresponds to decreases of 17 and 33% respectively compared to 0-KL/CT-F, and 37 and 48% with respect to both 1 and 7-CT-F, with water absorption at saturation reaching 600%. Although it may fill defects and voids in the fibers, CT is more hydrophilic than KL because of its higher OH group content.

5.5.3 Effect of KL and CT concentration in the coating solution on the composite properties

5.5.3.1 Morphology

Figure 5-5 shows the SEM pictures of composite cross sections. KL and CT appear to improve interfacial adhesion when used in solution at low concentrations such as with 1% of KL or CT (Figure 5-5b and c). More defects and gaps were observed in 1-KL-C than in 1-CT-C. By contrast and interestingly, 7-KL-C and 7-CT-C (Figure 5-5d and e) seem to have weakened interfaces. Indeed, both coatings are very thick and accumulations of KL and CT can be noticed as well as larger gaps between the fibers and the matrix. It is noteworthy that the uncoated composite (Figure 5-5a) reveals empty fiber lumens whereas both coatings tend to fill them, as mentioned earlier.

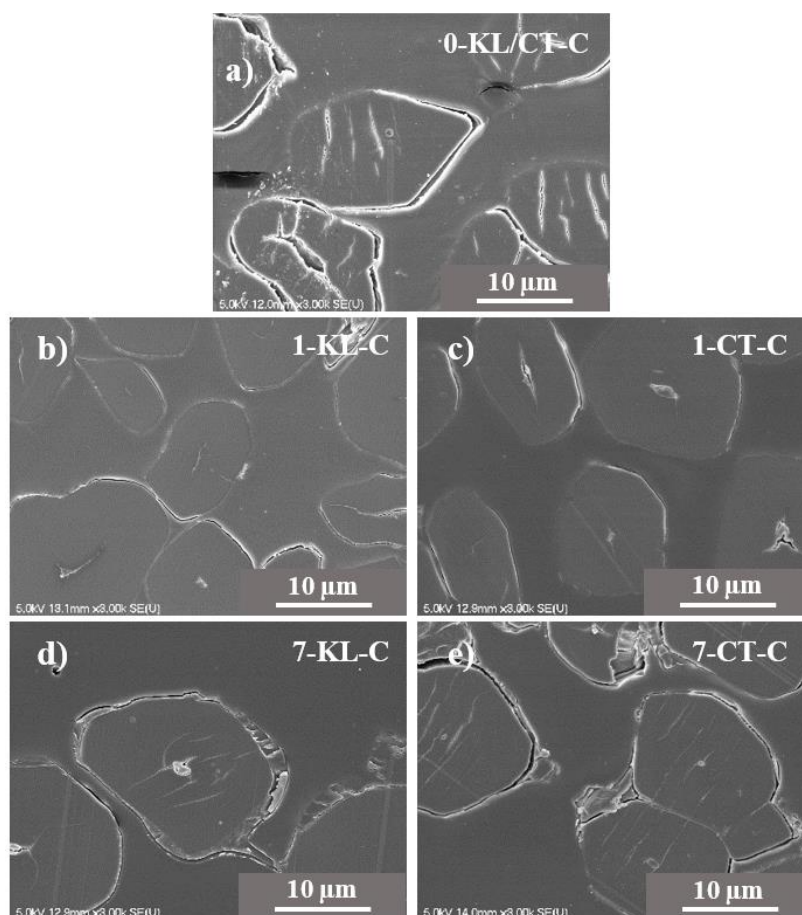


Figure 5-5 SEM images of the fiber/matrix interface in KL-C and CT-C as a function of KL and CT concentration in the coating solution

5.5.3.2 Mechanical and interfacial strength

Table 5-2 presents flexural modulus (E_f), ultimate flexural strength (UFS) and flexural strain at break (ϵ) of the different composites.

Table 5-2 Flexural properties of composites with fibers coated with different KL and CT solutions of various concentrations (in % wt/V)

KL-C							CT-C						
(%)	E _f (GPa)	SD	UFS (MPa)	SD	ε (%)	SD	E _f (GPa)	SD	UFS (MPa)	SD	ε (%)	SD	
0	15.3	0.4	229	8	2.2	0.03	15.3	0.4	229	8	2.2	0.03	
1	16.9	0.7	255	6	2.3	0.06	18.2	0.2	267	3	2.1	0.04	
2	17.0	0.4	256	4	2.3	0.08	17.8	0.2	258	10	2.1	0.08	
3	17.8	0.4	257	4	2.1	0.06	17.7	0.5	253	7	2.0	0.03	
5	16.9	0.3	232	2	2.0	0.02	18.6	0.2	253	4	1.9	0.10	
7	17.2	0.3	235	6	2.0	0.08	17.6	0.5	233	5	1.9	0.05	
PLA	3.85	0.1	112	3	4.4	0.12	3.85	0.1	112	3	4.4	0.12	

* SD = standard deviation; E_f = flexural modulus; UFS = ultimate flexural strength; ϵ = strain at break

It can be seen that the E_f of all treated composite samples was higher than that of the untreated sample. Since the DSC analyses revealed no change of crystallinity (about 10% for all composites), E_f increase can be accounted for by a better interfacial adhesion thanks to the presence of KL and CT coating layer.

CT seems more effective than KL to improve the flexural modulus E_f . Indeed, condensed tannins can complex with macromolecules such as polysaccharides, and in this case, the cellulose present in flax, because cellulose has a direct surface interaction with tannins [101], [212]. This leads to strong bonding between CT and flax fibers. Tannins can also combine with hemicellulose, and react with each other by autocondensation [209]–[211], [213]. This high reactivity of tannins with lignocellulosic substrates comes from their high concentration of free phenolic-OH groups (Table 5-1). However, even though lignin contains a substantial amount of phenolic oxygen, its phenolic activity is often very low, due to etherification of phenolic hydroxyl groups and intermonomeric ether bonds [214], [215]. Thus, the lack of free phenolic-OH groups, their etherification and steric hindrance in KL limit reactions with both cellulose and PLA.

The highest values of UFS were also achieved for 1 and 2-CT-C and were 17 and 13% higher than the untreated composite UFS, respectively. The KL coating also increased the composites UFS by 12% for 1, 2 and 3-KL-C. However, with concentrations above 3% of KL, UFS values dropped and were almost as low as that of the untreated composite. It was reported in literature that tannin and lignin decreased the strength of pure PLA while increasing the filler content [186]. Thick layers of KL and CT on the fibers may induce migration of KL and CT agglomerates into the bulk PLA and reduce the mechanical strength of the composite. Furthermore and as mentioned above, thick coatings limit load transfer and yield to fragile composites as KL and CT concentration increase.

The SBS results in Figure 5-6 are in line with the results of flexural tests. Indeed, significant increases of 29 and 23.5% in the ILSS of 1 and 2-CT-C were found, respectively. Again, for 1, 2 and 3-KL-C, the ILSS values were very close and 13 to 15% higher than that of the untreated composite. The ILSS dropped for composites treated with more than 3% of KL in solution and became lower than that of the untreated composite for 7-KL-C. A thick coating can be regarded more as a third phase than an interface, which weakens the interface instead of improving it. These results are consistent with SEM images that showed that KL was in excess for concentrations of 5 and 7%.

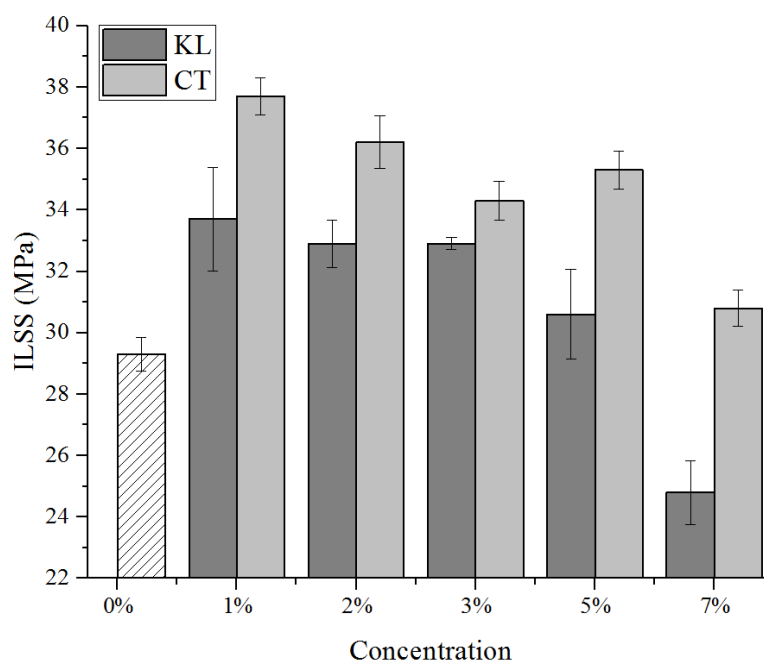


Figure 5-6 Interfacial properties of composites with fibers coated with different KL and CT solutions of various concentrations (in % wt/V)

5.5.3.3 Thermo-mechanical properties

The effect of KL or CT coatings on the viscoelastic behavior of composites was investigated by measuring the storage modulus, E' , and the damping factor, $\tan \delta$, of all composites. Figure 5-7 presents the storage modulus E' at 60°C (i.e. below T_g or temperature of the main relaxation $\tan \delta$) of KL-C and CT-C.

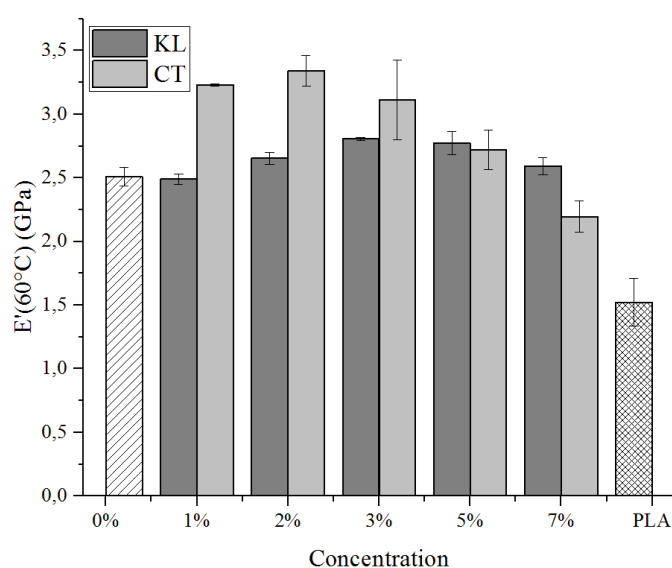


Figure 5-7 Influence of KL and CT on the storage modulus E' of the composites below T_g

As can be seen, E' of KL-C increases with KL concentration and exhibits a maximum value at 3% of KL. Subsequently, E' decreases as KL concentration increases due the presence of free KL aggregates and the increase of the coating layer thickness that probably weakens the interfacial adhesion. 1 and 2-CT-C showed a significant increase in their storage modulus as compared to KL-C, confirming that the CT coating is more efficient than KL. However, 5 and 7-CT-C exhibited a significant decrease in their storage modulus. This may be accounted for by the CT layer thickness and the migration of CT molecules in PLA bulk, which is consistent with flexural and SBS tests results.

As for the damping factor, pure PLA exhibited a $\tan \delta$ of about 2.05 while the untreated composite was characterized by a $\tan \delta$ of 0.85, which is 2.5 times lower than that of PLA. Then, $\tan \delta$ of composites decreases steadily from 0.85 to 0.65 and 0.85 to 0.74 while increasing the amount of KL and CT, respectively. The brittleness of the interface as the thickness of coating layer increases may explain this result. In addition, pure PLA and 0-KL/CT-C exhibited a T_g of about 67.4 and 73.2°C respectively. The presence of the unmodified fibers hinders PLA chain mobility and, consequently, leads to the increase of T_g . Moreover, a slight increase of about 1 to 1.5°C of the T_g was also observed with KL and CT concentration. This result could be accounted for by migration of KL or CT molecules that may interact with PLA chains in the bulk and, in turn, hinder chain mobility. To verify the hypothesis, micro-FTIR analyses were carried out on composite cross sections as shown in Figure 5-1. Composite samples with 1 and 7% of KT and CT were selected to compare the thinnest and thickest coatings, where KT and CT molecules were in excess and could have migrated through PLA bulk. A reference composite with unmodified fibers was also mapped since the two characteristic peaks chosen for the KL and CT mappings (1597 and 1603 cm^{-1} , respectively) are also present in the spectra of raw flax fibers. Figure 5-8 depicts the absorbance of the KL and CT functional groups along the composite cross sections. $Y=0 \mu\text{m}$ was chosen as the center of the yarn. The results can be split into 3 regions. Indeed, the first region is characterized by high and, somewhat constant absorbance for both peaks until fiber ends (i.e. 50 μm). Then, a second region can be noticed where the absorbance decreases progressively. As can be seen in Figure 5-8, this region is significantly wider and the absorbance values are higher for KL or CT modified flax fibers (i.e. 50< Y <200 μm) as compared to unmodified fibers (i.e. 50< Y <75 μm).

Eventually the last region appears above $Y > 150 \mu\text{m}$ for modified fibers, where the absorbance leveled off at 0.1. For unmodified fibers, this plateau starts at $Y = 75 \mu\text{m}$ and the final absorbance is 0. This result evidenced migration of KL or CT molecules within the PLA matrix.

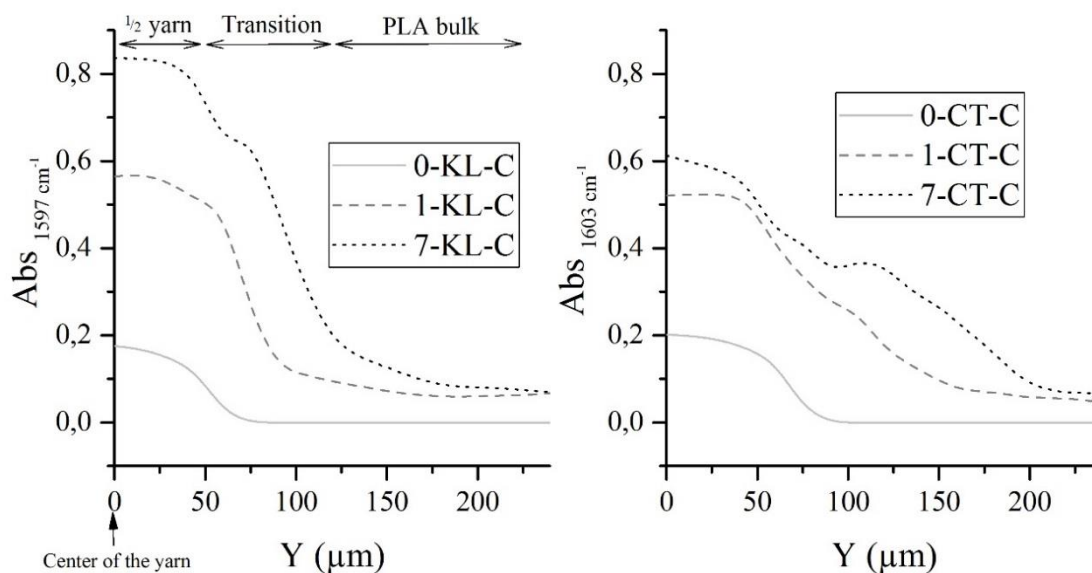


Figure 5-8 Micro-FTIR mappings of: left: 1597 cm^{-1} peak representative of KL molecules; right: 1603 cm^{-1} peak representative of CT molecules

These analyses confirm the hypotheses formulated in the flexural, SBS and DMA studies. Indeed, KL and CT migration could be partially responsible for the decrease in the mechanical properties of composites when they are in excess on the fiber surface.

5.5.4 Effect of KL and CT concentration in the coating solution on the durability of the composites

5.5.4.1 Water absorption

The water uptake curves as well as the water uptake at saturation and diffusion coefficient values of the different materials are presented in Figure 5-9. Interestingly, the KL coating did not reduce water absorption in the KL-C. In fact, water uptake at saturation increased. Antonsson *et al.* suggested that lignin was not hydrophobic enough to serve as a hydrophobic barrier due to high phenolic and aliphatic alcohol groups, which is also the case for KL [92]. This was confirmed by the DCA results of fibers presented above.

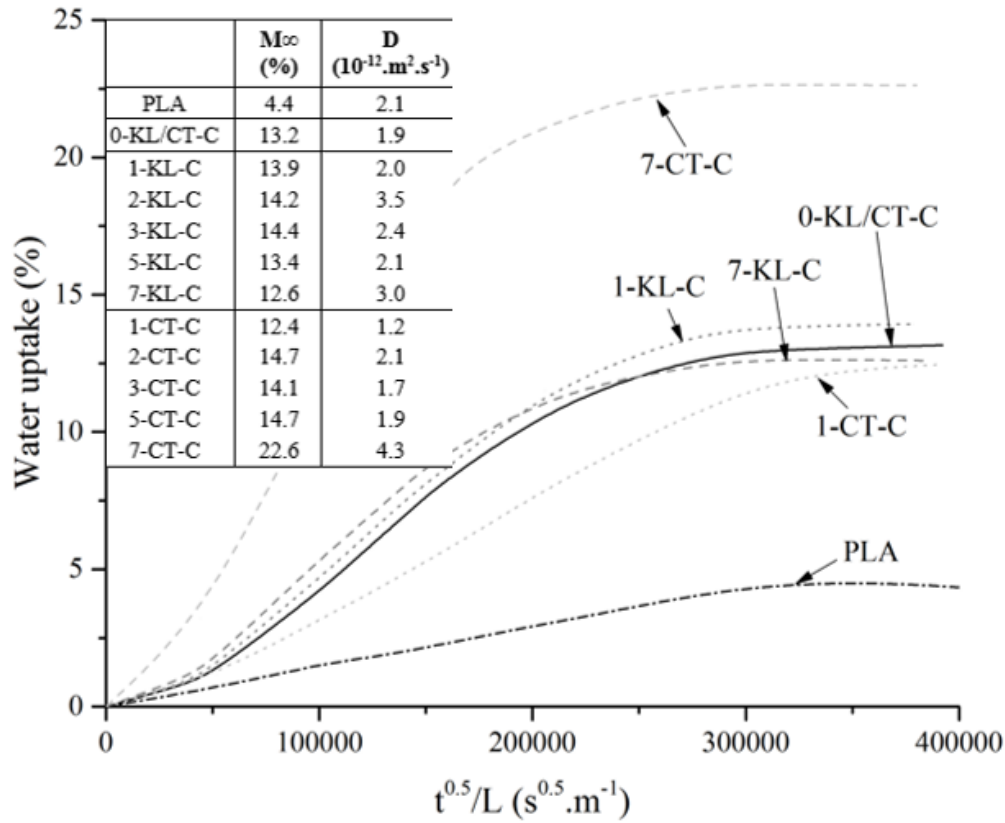


Figure 5-9 Water uptake as a function of $t^{0.5}/L$ (distilled water at 50°C) of composites with fibers coated with different KL and CT solutions of various concentrations (in % wt/V) and pure PLA; and values of water uptake at saturation M_{∞} and coefficient of diffusion D

Moreover, the diffusion coefficient increased significantly for 2% and more KL-C. The KL coating might have been partially removed by the action of water. It was different for CT-C. Indeed, the great reactivity of CT with cellulose and PLA induced strong interfaces and fewer defects at the fiber/matrix interface and thus, a good impregnation of the yarns by the matrix. This results in a 37% decrease in the diffusion coefficient of 1-CT-C, despite the fact that the fibers were more hydrophilic than the raw fibers (DCA study). A saturation plateau was reached after more than 300 hours and a slight decrease in water absorption at saturation was noticed.

Nevertheless, for higher concentrations of CT in the coating solution, the coefficient of water diffusion increased. The 2, 3 and 5-CT-C coefficient of diffusion was almost identical than the one of the reference composite, which means that despite the improved interfacial adhesion, a thick layer of coating, which is also hydrophilic due to the high content of hydroxyl groups in CT, increases water diffusion. 7-CT-C absorbed water even faster than any KL-C composites. Water absorption at saturation was

equivalent for 1, 2, 3, 5-CT-C and for all KL-C. 7-CT-C water absorption at saturation was higher than that of all composites because of fiber swelling that led to delamination.

5.5.4.2 Retention rates of the composites mechanical properties

The flexural properties of the materials after conditioning in water at 50°C are given in Table 5-3.

Table 5-3 Flexural properties of KL-C, CT-C and pure PLA after conditioning and calculation of their retention rates (Rr)

(%)	KL-C						CT-C					
	E_f (GPa)	R_r^{Ef} (%)	UFS (MPa)	R_r^{UFS} (%)	ε (%)	R_r^ε (%)	E_f (GPa)	R_r^{Ef} (%)	UFS (MPa)	R_r^{UFS} (%)	ε (%)	R_r^ε (%)
0	5.1 ± 0.3	33	108 ± 2	47	6.7 ± 0.3	305	5.1 ± 0.3	33	108 ± 2	47	6.7 ± 0.3	305
1	5.0 ± 0.2	30	120 ± 3	47	6.2 ± 0.3	270	9.8 ± 0.4	54	161 ± 2	60	3.5 ± 0.1	167
2	6.3 ± 0.8	37	130 ± 1	51	6.5 ± 0.2	283	8.9 ± 0.3	50	148 ± 1	57	3.6 ± 0.1	171
3	4.8 ± 0.4	27	127 ± 3	49	6.9 ± 0.1	329	8.9 ± 0.3	50	140 ± 2	55	3.7 ± 0.1	185
5	5.0 ± 0.2	29	126 ± 4	54	6.5 ± 0.3	325	8.3 ± 0.2	45	119 ± 7	47	3.7 ± 0.2	195
7	7.2 ± 0.5	42	127 ± 2	54	4.8 ± 0.2	240	6.4 ± 0.1	36	86.6 ± 5	37	4.0 ± 0.3	211
PLA	3.5 ± 0.2	92	65.9 ± 7	59	1.8 ± 0.2	41	3.5 ± 0.2	92	65.9 ± 7	59	1.8 ± 0.2	41

* R_r = retention rate; E_f = flexural modulus; UFS = ultimate flexural strength; ε = strain at break

The highest retention rates were calculated for 1-CT-C. It was proven that the affinity between CT and flax/PLA was very strong compared to that of KL and that water access might have been limited. During conditioning, it was observed that some of the CT solubilized in water. Therefore, the more CT was applied on the fiber surface, the lower the retention rate. Indeed, CT migration into water induced gaps between the fibers and the matrix, as can be seen in SEM images in Figure 5-10, which reduced the mechanical properties. The thin film of 1-CT-C induced a strong interfacial adhesion and it can be seen that there is still some coating left after conditioning (Figure 5-10c), which is not the case for 7-CT-C (Figure 5-10e), where almost all the coating dissolved in water, causing dramatic voids. The retention rates of the mechanical properties of KL-C with low percentages of KL were considerably lower than those of CT-C. The fiber/matrix adhesion in KL-C was initially lower than that of CT-C. KL might have easily detached from the fiber surface under the action of water, which is visible in the SEM images (Figure 5-10b and d where it can be seen that all the coating was removed from the fibers. At high concentrations, the decrease in flexural properties of KL-C was less dramatic than that of CT-C. The SEM images and the DCA results suggested that KL

actually impregnated the fibers while CT tended to accumulate on the surface of the fibers. CT migration in water in highly concentrated CT-C might have left larger and more numerous defects than in KL-C.

It should also be noted that the strain at maximum UFS increased, which means that the composites became less fragile, confirming that the interfacial adhesion was weakened.

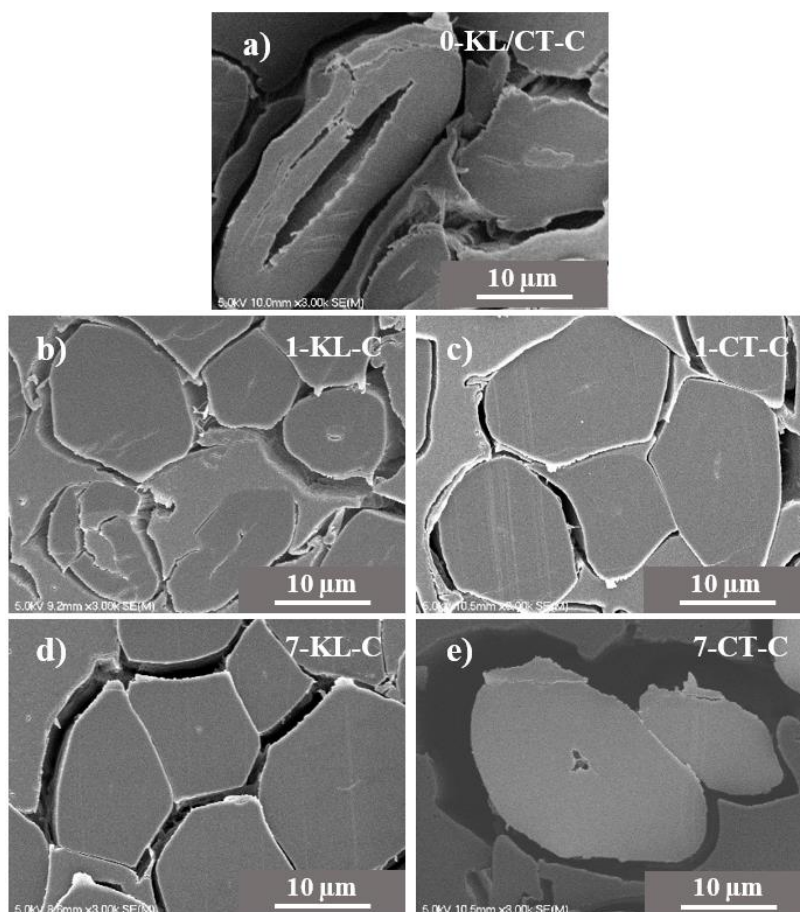


Figure 5-10 SEM images of the fiber/matrix interface of KL-C and CT-C after conditioning in water at 50°C as a function of KL and CT concentration in the coating solution

5.6 CONCLUSIONS

In this study, Kraft lignin (KL) and condensed tannins (CT) were used to coat the surface of flax fibers to improve the interfacial adhesion in flax/PLA composites. Several conclusions can be drawn from this study:

- CT is more effective than KL for improving interfacial adhesion. The high reactivity of CT is explained by its higher phenolic-OH content compared to KL.

- The concentration of the KL/CT solution, within 1 and 7% wt/V range, has a significant effect on the coating. Indeed, the lowest concentrations induced the thinnest coatings, with fewer defects and free particles on the fiber surface.
- Mechanical and interfacial properties were greatly improved for low concentrated KL-C and CT-C (below 3%). UFS of 1-KL-C and 1-CT-C were more than 10% higher than those of the untreated sample, while their ILSS also increased by 15 and 30%, respectively.
- Thick coatings as well as the migration of KL and CT molecules in PLA bulk lead to a decrease in the composite mechanical properties and premature failure.
- The water diffusion coefficient is significantly reduced for 1-CT-C, while its flexural properties retention rates remain high, confirming the strong adhesion and fewer defects induced by this coating.
- The optimal concentration of CT seems to be between 0 and 1% wt/V.

5.7 ACKNOWLEDGMENTS

The authors would like to thank the National Science and Engineering Research Council (NSERC) of Canada, and the Consortium de Recherche et Innovations en Bioprocédés Industriels du Québec (CRIBIQ) for financial support.

CHAPITRE 6. CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

6.1 Conclusions générales de la thèse

Ce projet de recherche avait pour but l'élaboration et la caractérisation de composites à matrice PLA, biopolymère produit à l'échelle industrielle, renforcé par des fibres de lin. L'accent a été mis sur l'amélioration et l'optimisation de l'adhésion interfaciale fibres/matrice ainsi que sur l'influence de différents traitements ou revêtements de surface des fibres, sur la tenue mécanique du composite et la cristallisation du PLA. Ainsi, différents revêtements, à faible impact environnemental, ont été étudiés.

Dans une première partie, l'accent a été mis sur l'influence d'un revêtement époxy contenant des nanoparticules de silice, sur les propriétés mécaniques, la résistance interfaciale et l'absorption d'eau des biocomposites. Des observations microscopiques (MEB) ont révélé que le revêtement des fibres a conduit à une homogénéisation de leur surface et à une augmentation du module d'élasticité ainsi que de la résistance au cisaillement interlaminaire des composites allant jusqu'à 13 et 20%, respectivement. En outre, le traitement a permis une diminution de 10% de l'absorption d'eau à saturation. Cette diminution peut s'expliquer par un colmatage des aspérités de surface (e.g. défauts et cavités) et un remplissage du lumen des fibres. Ce revêtement a protégé les fibres pendant leur conditionnement dans l'eau et les composites traités ont montré des taux de rétention de leurs propriétés mécaniques plus élevés que les non traités (17 et 21% plus élevé pour le module de Young et la résistance en traction respectivement). La deuxième partie de l'étude a permis de démontrer l'efficacité du revêtement au TiO_2 dans la compatibilisation des fibres de lin et de la matrice PLA. Aussi, l'utilisation de la DMA comme outil de suivi des propriétés mécaniques et de la cristallisation in situ, a permis de déterminer les conditions optimales de recuit des composites (temps et température). Pour les composites PLA/lin, à 80, 110 et 130°C, les temps optimaux de recuit étaient de 100 min, 3 min 45 s et 3 min 45 s, respectivement. Le traitement thermique optimal est donc celui à 110°C pendant 3 min 45 s. De meilleurs modules de conservation ont été déterminés pour les composites traités au TiO_2 , confirmant ainsi l'efficacité de ce revêtement. De plus, les interfaces des composites non traités se sont endommagées pour certains traitements thermiques, et ce, par une transcristallisation non optimale et la croissance cristalline aux températures supérieures à 110°C. Ces phénomènes n'ont pas été observés à 80°C, en raison d'une vitesse de croissance plus lente des cristaux et de la taille réduite des sphérolites. Ces endommagements ne se sont

pas produits pour les composites traités, en raison d'une meilleure adhérence assurée par le revêtement au TiO_2 et, donc, d'un bon transfert de charge. Les résultats du SBS ont confirmé que la baisse du module de conservation des composites non traités à 130°C était principalement due à une décohésion interfaciale (réduction de l'ILSS de 13%). Enfin, les échantillons recuits dans les conditions optimales ont conduit à des résultats équivalents en ce qui a trait à la résistance à l'impact à l'exception des composites à fibres de lin enduites de TiO_2 . Ces derniers présentaient une résistance à l'impact inférieure de 20%, ce qui semble cohérent avec l'amélioration de l'adhésion interfaciale qui conduit à une moins bonne dissipation de l'énergie aux interfaces. Dans la troisième partie de ce travail, l'utilisation de la lignine Kraft et de tanins condensés comme revêtement s'est révélée efficace puisque des améliorations significatives des propriétés mécaniques et de la résistance interfaciale des composites ont été mises en évidence. Les tanins se sont avérés plus efficaces que la lignine Kraft, en raison de leur plus grande réactivité avec les fibres naturelles, attribuée à leur teneur plus élevée en groupements phénoliques. Les solutions de revêtement les moins concentrées ont engendré les meilleures propriétés, car les revêtements obtenus étaient plus minces, avec moins de défauts et de particules libres à la surface de la fibre, permettant un meilleur transfert de charge. L'amélioration de l'adhérence interfaciale a été confirmée par les observations morphologiques et les résultats des essais mécaniques (i.e. des augmentations d'UFS et de l'ILSS allant jusqu'à 16.5 et 29%, respectivement). Les revêtements plus épais ont entraîné une diminution des propriétés mécaniques du composite en raison d'une fragilisation de la couche de revêtement et de la migration de molécules de lignines et de tanins dans la matrice PLA, agissant probablement comme concentrateurs de contraintes. Le coefficient de diffusion de l'eau a été significativement réduit pour les composites à fibres de lin traités au tanin à partir de la solution aqueuse contenant 1% de tanins, confirmant ainsi l'amélioration de l'interface et la diminution des défauts grâce à ce revêtement. Les essais de flexion après conditionnement ont confirmé cette hypothèse et ont révélé des taux de rétention plus élevés des propriétés mécaniques. Ce revêtement aux tanins, molécules hydrosolubles et peu onéreuses, semble donc efficace et écologique. L'application de ce traitement par trempage-retrait demeure simple et les méthodes d'imprégnations classiques, bien connues dans l'industrie du textile, sont envisageables.

6.2 Perspectives

6.2.1 Utilisation du traitement plasma

Il a été exposé dans l'état de l'art que le traitement plasma permettait d'obtenir des fonctions réactives à la surface des fibres naturelles. Cela pourrait donc remplacer certaines étapes de traitement comme l'oxydation TEMPO, ce qui éviterait l'utilisation de substances chimiques polluantes. Il serait donc envisageable de comparer des composites dont les fibres ont subi un traitement TEMPO puis un revêtement (époxy/nanosilice, TiO₂, lignine Kraft ou tanin) à des composites ayant reçu un traitement plasma puis un même revêtement.

Par contre, le traitement plasma est assez énergivore. Il serait aussi intéressant d'étudier l'impact écologique d'un tel prétraitement par rapport à un prétraitement chimique comme l'oxydation TEMPO.

6.2.2 Modification de la lignine Kraft

Bien que la lignine ait l'avantage d'être très abondante sur terre et de posséder de nombreux groupes réactifs, son activité phénolique est extrêmement faible en raison de l'éthérification des groupes hydroxyl phénoliques des précurseurs de la lignine dans le processus biosynthétique [215]. Il a été montré que la lignine Kraft était assez différente de la lignine native et possédait plus de groupements réactifs, cependant, elle reste moins réactive que d'autres polyphénols comme les tanins. Il pourrait donc être intéressant de modifier la lignine pour augmenter sa réactivité. Plusieurs modifications sont envisageables pour la lignine Kraft, comme l'acétylation (introduction de groupements $-\text{CO}-\text{CH}_3$), l'époxydation, la silanisation, le traitement à l'isocyanate, l'oxydation, ou encore le greffage de polymères à sa surface, comme du PCL. Ici encore, il est nécessaire de faire la balance entre augmentation de la réactivité de la lignine et impact environnemental.

6.2.3 Affiner la concentration optimale en tanin

Dans le chapitre 5, il a été montré que le revêtement au tanin était très efficace, particulièrement avec une solution aqueuse d'imprégnation contenant 1% (p/V) de tanin. Différentes concentrations avaient été testées, allant jusqu'à 7%. Cependant, aucune concentration inférieure à 1% n'a été testée. Il pourrait alors être intéressant de

pousser l'étude en utilisant des concentrations en tanin comprises entre 0 et 1% et de déterminer la concentration optimale.

6.2.4 Élaborer des composites à fibres courtes

Tel que mentionné précédemment, ce projet visait la valorisation des déchets de lin issus de l'agriculture canadienne. Or, pour faciliter la mise en place des différents traitements, des tissus ont été utilisés. Ils ont permis d'obtenir des composites homogènes, ce qui facilite la comparaison entre les composites contenant des fibres traitées et ceux contenant des fibres non traitées. Maintenant que les traitements ont été optimisés et ont prouvé leur efficacité, il serait intéressant de les utiliser sur les fibres canadiennes à valoriser. Cependant, ces fibres sont courtes, non homogènes et difficilement maniables (emmêlées). Malgré cela, les fibres courtes ont déjà prouvé leur efficacité dans le renforcement de matrices thermoplastiques semi-cristallines incluant des biopolymères tels que le PLA. En effet les fibres courtes peuvent contribuer à l'augmentation des propriétés mécaniques, la cristallinité, la nucléation, la vitesse de cristallisation et l'apparition du phénomène de transcristallisation.

Beaucoup de défis restent à surmonter sur le plan technique afin d'enduire, de manière homogène, ces fibres du revêtement choisi et, lors de l'élaboration des biocomposites, de maintenir la longueur moyenne des fibres supérieure à leur taille critique, afin d'assurer un renforcement adéquat et une répartition uniforme de ces fibres dans la matrice.

RÉFÉRENCES

- [1] L. L. Kosbar, J. D. Gelorme, R. M. Japp, et W. T. Fotorny, « Introducing Biobased Materials into the Electronics Industry », *J. Ind. Ecol.*, vol. 4, n° 3, p. 93-105, juill. 2000.
- [2] G. Bogoeva-Gaceva *et al.*, « Natural fiber eco-composites », *Polym. Compos.*, vol. 28, n° 1, p. 98-107, févr. 2007.
- [3] K. Petersen, P. V. Nielsen, et M. B. Olsen, « Physical and Mechanical Properties of Biobased Materials Starch, Polylactate and Polyhydroxybutyrate », *Starch - Stärke*, vol. 53, n° 8, p. 356-361, août 2001.
- [4] K. Petersen *et al.*, « Potential of biobased materials for food packaging », *Trends Food Sci. Technol.*, vol. 10, n° 2, p. 52-68, févr. 1999.
- [5] S. D. Duguid, « Flax », in *Oil Crops*, Springer, 2009, p. 233-255.
- [6] P. A. Cooper, J. J. Balatinecz, et S. J. Flannery, « Agricultural waste materials for composites: A Canadian reality », in *Centre for Management Technology Global panel-based conference, Nikko Hotel*, 1999, p. 18-19.
- [7] « Canada : perspectives des principales grandes cultures, 2017-12-18 - Agriculture et Agroalimentaire Canada (AAC) ». [En ligne]. Disponible sur: <http://www.agr.gc.ca>. [Consulté le: 13-févr-2019].
- [8] K. Van de Velde et P. Kiekens, « Biopolymers: overview of several properties and consequences on their applications », *Polym. Test.*, vol. 21, n° 4, p. 433-442, janv. 2002.
- [9] A. K. Mohanty, M. Misra, et G. Hinrichsen, « Biofibers, biodegradable polymers and biocomposites: an overview », *Macromol. Mater. Eng.*, vol. 276, n° 1, p. 1-24, 2000.
- [10] R. Geyer, J. R. Jambeck, et K. L. Law, « Production, use, and fate of all plastics ever made », *Sci. Adv.*, vol. 3, n° 7, p. 1700782:1-5, 2017.
- [11] D. K. A. Barnes, F. Galgani, R. C. Thompson, et M. Barlaz, « Accumulation and fragmentation of plastic debris in global environments », *Philos. Trans. R. Soc. B Biol. Sci.*, vol. 364, n° 1526, p. 1985-1998, juill. 2009.
- [12] D. Garlotta, « A literature review of poly (lactic acid) », *J. Polym. Environ.*, vol. 9, n° 2, p. 63-84, 2001.
- [13] « Facts and Statistics - IfBB - Institute for bioplastics and biocomposites ».
- [14] B.-S. Park, J. C. Song, D. H. Park, et K.-B. Yoon, « PLA/chain-extended PEG blends with improved ductility », *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 123, n° 4, p. 2360-2367, 2012.
- [15] B. Bax et J. Müssig, « Impact and tensile properties of PLA/Cordenka and PLA/flax composites », *Compos. Sci. Technol.*, vol. 68, n° 7, p. 1601-1607, juin 2008.
- [16] H. Li et M. A. Huneault, « Effect of nucleation and plasticization on the crystallization of poly(lactic acid) », *Polymer*, vol. 48, n° 23, p. 6855-6866, nov. 2007.
- [17] A. K. Bledzki, A. Jaszkievicz, et D. Scherzer, « Mechanical properties of PLA composites with man-made cellulose and abaca fibres », *Compos. Part Appl. Sci. Manuf.*, vol. 40, n° 4, p. 404-412, 2009.
- [18] C. Nyambo, A. K. Mohanty, et M. Misra, « Effect of Maleated Compatibilizer on Performance of PLA/Wheat Straw-Based Green Composites », *Macromol. Mater. Eng.*, vol. 296, n° 8, p. 710-718, 2011.

- [19] Y. Wang, B. Tong, S. Hou, M. Li, et C. Shen, « Transcrystallization behavior at the poly (lactic acid)/sisal fibre biocomposite interface », *Compos. Part Appl. Sci. Manuf.*, vol. 42, n° 1, p. 66–74, 2011.
- [20] X. Li, L. G. Tabil, et S. Panigrahi, « Chemical Treatments of Natural Fiber for Use in Natural Fiber-Reinforced Composites: A Review », *J. Polym. Environ.*, vol. 15, n° 1, p. 25–33, janv. 2007.
- [21] Z. N. Azwa, B. F. Yousif, A. C. Manalo, et W. Karunasena, « A review on the degradability of polymeric composites based on natural fibres », *Mater. Des.*, vol. 47, p. 424–442, 2013.
- [22] A. C. Karmaker, « Effect of water absorption on dimensional stability and impact energy of jute fibre reinforced polypropylene », *J. Mater. Sci. Lett.*, vol. 16, n° 6, p. 462–464, 1997.
- [23] A. Moudood, A. Rahman, A. Öchsner, M. Islam, et G. Francucci, « Flax fiber and its composites: An overview of water and moisture absorption impact on their performance », *J. Reinf. Plast. Compos.*, p. 0731684418818893, déc. 2018.
- [24] F. Gauvin, C. Richard, et M. Robert, « Modification of bamboo fibers/bio-based epoxy interface by nano-reinforced coatings », *Polym. Compos.*, p. n/a-n/a, juin 2016.
- [25] Mr. Foruzanmehr, P. Y. Vuillaume, M. Robert, et S. Elkoun, « The effect of grafting a nano-TiO₂ thin film on physical and mechanical properties of cellulosic natural fibers », *Mater. Des.*, vol. 85, p. 671–678, 2015.
- [26] Mr. Foruzanmehr, L. Boulou, P. Y. Vuillaume, S. Elkoun, et M. Robert, « The Effect of cellulose oxidation on interfacial bonding of nano-TiO₂ coating to flax fibers », *Cellulose*, vol. 24, n° 3, p. 1529–1542, 2017.
- [27] K. L. Pickering, M. G. A. Efendy, et T. M. Le, « A review of recent developments in natural fibre composites and their mechanical performance », *Compos. Part Appl. Sci. Manuf.*, vol. 83, p. 98–112, avr. 2016.
- [28] L. Q. N. Tran, C. A. Fuentes, C. Dupont-Gillain, A. W. Van Vuure, et I. Verpoest, « Understanding the interfacial compatibility and adhesion of natural coir fibre thermoplastic composites », *Compos. Sci. Technol.*, vol. 80, p. 23–30, mai 2013.
- [29] L. Boulou, M. Reza Foruzanmehr, A. Tagnit-Hamou, S. Elkoun, et M. Robert, « Wetting analysis and surface characterization of flax fibers modified with zirconia by sol-gel method », *Surf. Coat. Technol.*, 2017.
- [30] D. Chandramohan et K. Marimuthu, « A review on natural fibers », *Int. J. Res. Rev. Appl. Sci.*, vol. 8, n° 2, p. 194–206, 2011.
- [31] K. Charlet, J. P. Jernot, S. Eve, M. Gomina, et J. Bréard, « Multi-scale morphological characterisation of flax: From the stem to the fibrils », *Carbohydr. Polym.*, vol. 82, n° 1, p. 54–61, août 2010.
- [32] C. U. Jensen, J. K. Rodriguez Guerrero, S. Karatzos, G. Olofsson, et S. B. Iversen, « Fundamentals of HydrofactionTM: Renewable crude oil from woody biomass », *Biomass Convers. Biorefinery*, vol. 7, n° 4, p. 495–509, déc. 2017.
- [33] C. Baley, « Fibres naturelles de renfort pour matériaux composites », *Ref: TIP580WEB - « Matériaux fonctionnels »*, 10-avr-2005. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.techniques-ingenieur.fr>. [Consulté le: 04-avr-2019].
- [34] A. K. Mohanty, M. Misra, et L. T. Drzal, « Natural fibers, biopolymers, and biocomposites », 2005.

- [35] M. Poletto, V. Pistor, et A. J. Zattera, « Structural characteristics and thermal properties of native cellulose », in *Cellulose-fundamental aspects*, IntechOpen, 2013.
- [36] N. S. Thompson, « Hemicellulose », in *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, John Wiley & Sons, Inc., 2000.
- [37] S. Kalia, B. S. Kaith, et I. Kaur, *Cellulose fibers: bio-and nano-polymer composites: green chemistry and technology*. Springer Science & Business Media, 2011.
- [38] M. P. Pandey et C. S. Kim, « Lignin depolymerization and conversion: a review of thermochemical methods », *Chem. Eng. Technol.*, vol. 34, n° 1, p. 29–41, 2011.
- [39] « Morphologie, fibre, bois, microscopie, tutoriel, introduction ». [En ligne]. Disponible sur: <http://cerig.pagora.grenoble-inp.fr>. [Consulté le: 11-août-2016].
- [40] J. Dai, A. F. Patti, et K. Saito, « Recent developments in chemical degradation of lignin: catalytic oxidation and ionic liquids », *Tetrahedron Lett.*, vol. 57, n° 45, p. 4945–4951, nov. 2016.
- [41] J. Puls, « Chemistry and biochemistry of hemicelluloses: Relationship between hemicellulose structure and enzymes required for hydrolysis », in *Macromolecular Symposia*, 1997, vol. 120, p. 183–196.
- [42] O. R. P. Rodriguez, « Productivity and Quality of Brown Midrib (bmr) Sorghum Varieties to Producers in Central America », PhD Thesis, Texas A & M University, 2013.
- [43] G. G. Rowland, « Flax », *The Canadian Encyclopedia*. [En ligne]. Disponible sur: <http://www.thecanadianencyclopedia.ca/en/article/flax/>. [Consulté le: 02-juin-2016].
- [44] M. T. Paridah, A. B. Basher, S. SaifulAzry, et Z. Ahmed, « Retting process of some bast plant fibres and its effect on fibre quality: a review », *BioResources*, vol. 6, n° 4, p. 5260–5281, 2011.
- [45] Y. Tokiwa, B. Calabia, C. Ugwu, et S. Aiba, « Biodegradability of plastics », *Int. J. Mol. Sci.*, vol. 10, n° 9, p. 3722–3742, 2009.
- [46] A. N. Netravali et C. M. Pastore, *Sustainable composites: fibers, resins and applications*. DEStech Publications, Inc, 2014.
- [47] D. K. Platt et R. T. Limited, *Biodegradable Polymers: Market Report*. iSmithers Rapra Publishing, 2006.
- [48] B. Gupta, N. Revagade, et J. Hilborn, « Poly (lactic acid) fiber: an overview », *Prog. Polym. Sci.*, vol. 32, n° 4, p. 455–482, 2007.
- [49] J. Zhang, K. Tashiro, A. J. Domb, et H. Tsuji, « Confirmation of Disorder α Form of Poly (L-lactic acid) by the X-ray Fiber Pattern and Polarized IR/Raman Spectra Measured for Uniaxially-Oriented Samples », in *Macromolecular symposia*, 2006, vol. 242, p. 274–278.
- [50] J. Zhang, K. Tashiro, H. Tsuji, et A. J. Domb, « Disorder-to-order phase transition and multiple melting behavior of poly (L-lactide) investigated by simultaneous measurements of WAXD and DSC », *Macromolecules*, vol. 41, n° 4, p. 1352–1357, 2008.
- [51] J. Puiggali, Y. Ikada, H. Tsuji, L. Cartier, T. Okihara, et B. Lotz, « The frustrated structure of poly (L-lactide) », *Polymer*, vol. 41, n° 25, p. 8921–8930, 2000.
- [52] S. Yamazaki, M. Itoh, T. Oka, et K. Kimura, « Formation and morphology of “shish-like” fibril crystals of aliphatic polyesters from the sheared melt », *Eur. Polym. J.*, vol. 46, n° 1, p. 58–68, 2010.

- [53] R. S. Graham, « Modelling flow-induced crystallisation in polymers », *Chem. Commun.*, vol. 50, n° 27, p. 3531, 2014.
- [54] J. Ren, *Biodegradable poly (lactic acid): synthesis, modification, processing and applications*. Springer Science & Business Media, 2011.
- [55] T. Ke et X. Sun, « Melting behavior and crystallization kinetics of starch and poly (lactic acid) composites », *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 89, n° 5, p. 1203–1210, 2003.
- [56] A. M. Harris et E. C. Lee, « Improving mechanical performance of injection molded PLA by controlling crystallinity », *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 107, n° 4, p. 2246–2255, 2008.
- [57] G. Ozkoc et S. Kemaloglu, « Morphology, biodegradability, mechanical, and thermal properties of nanocomposite films based on PLA and plasticized PLA », *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 114, n° 4, p. 2481–2487, nov. 2009.
- [58] X. Xia, W. Liu, L. Zhou, H. Liu, S. He, et C. Zhu, « Study on flax fiber toughened poly (lactic acid) composites », *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 132, n° 38, p. 42573:1–10, 2015.
- [59] E. Bodros, I. Pillin, N. Montrelay, et C. Baley, « Could biopolymers reinforced by randomly scattered flax fibre be used in structural applications? », *Compos. Sci. Technol.*, vol. 67, n° 3, p. 462–470, 2007.
- [60] K. Oksman, M. Skrifvars, et J.-F. Selin, « Natural fibres as reinforcement in polylactic acid (PLA) composites », *Compos. Sci. Technol.*, vol. 63, n° 9, p. 1317–1324, 2003.
- [61] M. Heinemann et H. G. Fritz, « Polylactid-Struktur, Eigenschaften and Anwendungen. 19 », in *Stuttgater, Plastic Congress*, 2005.
- [62] A. C. Fowls et R. Narayan, « The effect of maleated polylactic acid (PLA) as an interfacial modifier in PLA-talc composites », *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 118, n° 5, p. 2810–2820, 2010.
- [63] C.-S. Wu, « Renewable resource-based composites of recycled natural fibers and maleated polylactide bioplastic: Characterization and biodegradability », *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 94, n° 7, p. 1076–1084, juill. 2009.
- [64] E. J. H. Chen et B. S. Hsiao, « The effects of transcrystalline interphase in advanced polymer composites », *Polym. Eng. Sci.*, vol. 32, n° 4, p. 280–286, 1992.
- [65] N. Ogata *et al.*, « Evaluation of interfacial properties between carbon fibres and semicrystalline thermoplastic matrices in single-fibre composites », *J. Mater. Sci.*, vol. 27, n° 18, p. 5108–5112, sept. 1992.
- [66] A. R. Sanadi et D. F. Caulfield, « Transcrystalline interphases in natural fiber-PP composites: effect of coupling agent », *Compos. Interfaces*, vol. 7, n° 1, p. 31–43, 2000.
- [67] C. Tendero, C. Tixier, P. Tristant, J. Desmaison, et P. Leprince, « Atmospheric pressure plasmas: A review », *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.*, vol. 61, n° 1, p. 2–30, janv. 2006.
- [68] S. Mukhopadhyay et R. Fanguero, « Physical modification of natural fibers and thermoplastic films for composites—a review », *J. Thermoplast. Compos. Mater.*, vol. 22, n° 2, p. 135–162, 2009.
- [69] S. Shahidi, J. Wiener, et M. Ghoranneviss, « Surface Modification Methods for Improving the Dyeability of Textile Fabrics », *Eco-Friendly Text. Dye. Finish.*, janv. 2013.

- [70] L. Surdu *et al.*, « The Improvement of the Resistance to *Candida albicans* and *Trichophyton interdigitale* of Some Woven Fabrics Based on Cotton », *Bioinorganic Chemistry and Applications*, 2014. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.hindawi.com/journals/bca/2014/763269/abs/>. [Consulté le: 08-avr-2019].
- [71] S. Kalia, K. Thakur, A. Celli, M. A. Kiechel, et C. L. Schauer, « Surface modification of plant fibers using environment friendly methods for their application in polymer composites, textile industry and antimicrobial activities: A review », *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 1, n° 3, p. 97-112, sept. 2013.
- [72] M. Aydın, H. Tozlu, S. Kemaloglu, A. Aytac, et G. Ozkoc, « Effects of Alkali Treatment on the Properties of Short Flax Fiber–Poly(Lactic Acid) Eco-Composites », *J. Polym. Environ.*, vol. 19, n° 1, p. 11-17, mars 2011.
- [73] M. Jacob, S. Thomas, et K. T. Varughese, « Mechanical properties of sisal/oil palm hybrid fiber reinforced natural rubber composites », *Compos. Sci. Technol.*, vol. 64, n° 7–8, p. 955-965, juin 2004.
- [74] M. Y. Hashim, M. N. Roslan, A. M. Amin, A. M. A. Zaidi, et S. Ariffin, « Mercerization treatment parameter effect on natural fiber reinforced polymer matrix composite: a brief review », *World Acad. Sci. Eng. Technol.*, vol. 68, p. 1638–1644, 2012.
- [75] D. Puglia, E. Fortunati, et J. M. Kenny, *Multifunctional Polymeric Nanocomposites Based on Cellulosic Reinforcements*. William Andrew, 2016.
- [76] L. Fras, K. Stana-Kleinschek, V. Ribitsch, M. Sfiligoj-Smole, et T. Kreze, « Quantitative determination of carboxyl groups in cellulose by complexometric titration », *Lenzing. Berichte*, vol. 81, p. 80–88, 2002.
- [77] A. Sbiai, H. Kaddami, H. Sautereau, A. Maazouz, et E. Fleury, « TEMPO-mediated oxidation of lignocellulosic fibers from date palm leaves », *Carbohydr. Polym.*, vol. 86, n° 4, p. 1445-1450, oct. 2011.
- [78] S. Coseri, G. Nistor, L. Fras, S. Strnad, V. Harabagiu, et B. C. Simionescu, « Mild and Selective Oxidation of Cellulose Fibers in the Presence of N-Hydroxyphthalimide », *Biomacromolecules*, vol. 10, n° 8, p. 2294-2299, août 2009.
- [79] R. Sepe, F. Bollino, L. Boccarusso, et F. Caputo, « Influence of chemical treatments on mechanical properties of hemp fiber reinforced composites », *Compos. Part B Eng.*, vol. 133, p. 210-217, janv. 2018.
- [80] C. K. Hong, I. Hwang, N. Kim, D. H. Park, B. S. Hwang, et C. Nah, « Mechanical properties of silanized jute–polypropylene composites », *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 14, n° 1, p. 71-76, janv. 2008.
- [81] Y. Xie, C. A. S. Hill, Z. Xiao, H. Militz, et C. Mai, « Silane coupling agents used for natural fiber/polymer composites: A review », *Compos. Part Appl. Sci. Manuf.*, vol. 41, n° 7, p. 806-819, juill. 2010.
- [82] P. Audebert et F. Miomandre, *Procédé sol-gel de polymérisation*. Ed. Techniques Ingénieur, 2005.
- [83] B. Melde, B. Johnson, et P. Charles, « Mesoporous silicate materials in sensing », *Sensors*, vol. 8, n° 8, p. 5202–5228, 2008.
- [84] Mr. Foruzanmehr, P. Y. Vuillaume, S. Elkoun, et M. Robert, « Physical and mechanical properties of PLA composites reinforced by TiO₂ grafted flax fibers », *Mater. Des.*, vol. 106, p. 295–304, 2016.

- [85] A. Vittadini, A. Selloni, F. P. Rotzinger, et M. Grätzel, « Formic acid adsorption on dry and hydrated TiO₂ anatase (101) surfaces by DFT calculations », *J. Phys. Chem. B*, vol. 104, n° 6, p. 1300–1306, 2000.
- [86] A. Isogai et Y. Kato, « Preparation of polyuronic acid from cellulose by TEMPO-mediated oxidation », *Cellulose*, vol. 5, n° 3, p. 153–164, 1998.
- [87] K. Bogaerts, A. Lavrenova, A. B. Spoelstra, N. Boyard, et B. Goderis, « Curing kinetics and morphology of a nanovesicular epoxy/stearyl-block-poly (ethylene oxide) surfactant system », *Soft Matter*, vol. 11, n° 31, p. 6212–6222, 2015.
- [88] E. Ramon, C. Sguazzo, et P. Moreira, « A review of recent research on bio-based epoxy systems for engineering applications and potentialities in the aviation sector », *Aerospace*, vol. 5, n° 4, p. 110, 2018.
- [89] S.-L. Gao, E. Mäder, et R. Plonka, « Nanocomposite coatings for healing surface defects of glass fibers and improving interfacial adhesion », *Compos. Sci. Technol.*, vol. 68, n° 14, p. 2892–2901, 2008.
- [90] N. A. Siddiqui, M.-L. Sham, B. Z. Tang, A. Munir, et J.-K. Kim, « Tensile strength of glass fibres with carbon nanotube–epoxy nanocomposite coating », *Compos. Part Appl. Sci. Manuf.*, vol. 40, n° 10, p. 1606–1614, oct. 2009.
- [91] R. M. Rowell, R. Pettersen, J. S. Han, J. S. Rowell, et M. A. Tshabalala, « Cell wall chemistry », *Handb. Wood Chem. Wood Compos. Boca Raton Fla CRC Press 2005 Pages 35-74*, 2005.
- [92] S. Antonsson, G. Henriksson, M. Johansson, et M. E. Lindström, « Low Mw-lignin fractions together with vegetable oils as available oligomers for novel paper-coating applications as hydrophobic barrier », *Ind. Crops Prod.*, vol. 27, n° 1, p. 98–103, janv. 2008.
- [93] V. Sricharoenchaikul, « Assessment of black liquor gasification in supercritical water », *Bioresour. Technol.*, vol. 100, n° 2, p. 638–643, janv. 2009.
- [94] F. G. Calvo-Flores et J. A. Dobado, « Lignin as renewable raw material », *ChemSusChem*, vol. 3, n° 11, p. 1227–1235, 2010.
- [95] C. Crestini, H. Lange, M. Sette, et D. S. Argyropoulos, « On the structure of softwood kraft lignin », *Green Chem.*, vol. 19, n° 17, p. 4104–4121, 2017.
- [96] M. Yusuf, M. Shabbir, et F. Mohammad, « Natural colorants: Historical, processing and sustainable prospects », *Nat. Prod. Bioprospecting*, vol. 7, n° 1, p. 123–145, 2017.
- [97] P. B. Raja, A. A. Rahim, A. K. Qureshi, et K. Awang, « Green synthesis of silver nanoparticles using tannins », *Mater. Sci.-Pol.*, vol. 32, n° 3, p. 408–413, 2014.
- [98] P. B. Venter *et al.*, « Analysis of commercial proanthocyanidins. Part 3: The chemical composition of wattle (*Acacia mearnsii*) bark extract », *Phytochemistry*, vol. 83, p. 153–167, 2012.
- [99] Y. Shirmohammadli, D. Efhamisisi, et A. Pizzi, « Tannins as a sustainable raw material for green chemistry: A review », *Ind. Crops Prod.*, vol. 126, p. 316–332, 2018.
- [100] S. Nishiumi *et al.*, « Dietary flavonoids as cancer-preventive and therapeutic biofactors », *Front Biosci.*, vol. 3, n° 3, p. 1332–1362, 2011.
- [101] P. Schofield, D. M. Mbugua, et A. N. Pell, « Analysis of condensed tannins: a review », *Anim. Feed Sci. Technol.*, vol. 91, n° 1, p. 21–40, mai 2001.
- [102] S. Belbachir *et al.*, « Modelling of photodegradation effect on elastic–viscoplastic behaviour of amorphous polylactic acid films », *J. Mech. Phys. Solids*, vol. 58, n° 2, p. 241–255, févr. 2010.

- [103] M. S. Islam, K. L. Pickering, et N. J. Foreman, « Influence of accelerated ageing on the physico-mechanical properties of alkali-treated industrial hemp fibre reinforced poly (lactic acid)(PLA) composites », *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 95, n° 1, p. 59–65, 2010.
- [104] R. Gunti, A. V. Ratna Prasad, et A. V. S. S. K. S. Gupta, « Mechanical and degradation properties of natural fiber reinforced PLA composites: Jute, sisal, and elephant grass », *Polym. Compos.*, avr. 2016.
- [105] M. Bayart, F. Gauvin, M. R. Foruzanmehr, S. Elkoun, et M. Robert, « Mechanical and moisture absorption characterization of PLA composites reinforced with nano-coated flax fibers », *Fibers Polym.*, vol. 18, n° 7, p. 1288–1295, juill. 2017.
- [106] M. M. Davoodi, S. M. Sapuan, D. Ahmad, A. Ali, A. Khalina, et M. Jonoobi, « Mechanical properties of hybrid kenaf/glass reinforced epoxy composite for passenger car bumper beam », *Mater. Des.*, vol. 31, n° 10, p. 4927–4932, déc. 2010.
- [107] J. Holbery et D. Houston, « Natural-fiber-reinforced polymer composites in automotive applications », *JOM*, vol. 58, n° 11, p. 80–86, nov. 2006.
- [108] B. Dahlke, H. Larbig, H. D. Scherzer, et R. Poltrock, « Natural fiber reinforced foams based on renewable resources for automotive interior applications », *J. Cell. Plast.*, vol. 34, n° 4, p. 361–379, 1998.
- [109] Y. Chen, O. Chiparus, L. Sun, I. Negulescu, D. V. Parikh, et T. A. Calamari, « Natural Fibers for Automotive Nonwoven Composites », *J. Ind. Text.*, vol. 35, n° 1, p. 47–62, juill. 2005.
- [110] D. V. Parikh *et al.*, « Thermoformable automotive composites containing kenaf and other cellulosic fibers », *Text. Res. J.*, vol. 72, n° 8, p. 668–672, 2002.
- [111] J. Andersons, E. Spārniņš, et R. Joffe, « Stiffness and strength of flax fiber/polymer matrix composites », *Polym. Compos.*, vol. 27, n° 2, p. 221–229, 2006.
- [112] S. V. Joshi, L. T. Drzal, A. K. Mohanty, et S. Arora, « Are natural fiber composites environmentally superior to glass fiber reinforced composites? », *Compos. Part Appl. Sci. Manuf.*, vol. 35, n° 3, p. 371–376, 2004.
- [113] M. J. John et R. D. Anandjiwala, « Recent developments in chemical modification and characterization of natural fiber-reinforced composites », *Polym. Compos.*, vol. 29, n° 2, p. 187–207, 2008.
- [114] M. Z. Rong, M. Q. Zhang, Y. Liu, G. C. Yang, et H. M. Zeng, « The effect of fiber treatment on the mechanical properties of unidirectional sisal-reinforced epoxy composites », *Compos. Sci. Technol.*, vol. 61, n° 10, p. 1437–1447, 2001.
- [115] D. N. Saheb et J. P. Jog, « Natural fiber polymer composites: a review », *Adv. Polym. Technol.*, vol. 18, n° 4, p. 351–363, 1999.
- [116] P. V. Joseph, M. S. Rabello, L. H. C. Mattoso, K. Joseph, et S. Thomas, « Environmental effects on the degradation behaviour of sisal fibre reinforced polypropylene composites », *Compos. Sci. Technol.*, vol. 62, n° 10–11, p. 1357–1372, août 2002.
- [117] A. K. Bledzki, S. Reihmane, et J. Gassan, « Properties and modification methods for vegetable fibers for natural fiber composites », *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 59, n° 8, p. 1329–1336, 1996.
- [118] A. K. Mohanty, M. Misra, et L. T. Drzal, « Surface modifications of natural fibers and performance of the resulting biocomposites: an overview », *Compos. Interfaces*, vol. 8, n° 5, p. 313–343, 2001.

- [119] S. Rizkalla, T. Hassan, et N. Hassan, « Design recommendations for the use of FRP for reinforcement and strengthening of concrete structures », *Prog. Struct. Eng. Mater.*, vol. 5, n° 1, p. 16-28, janv. 2003.
- [120] Z. Torabi et A. MohammadiNafchi, « The effects of SiO₂ nanoparticles on mechanical and physicochemical properties of potato starch films », *J. Chem. Health Risks*, vol. 3, n° 1, p. 33-42, 2013.
- [121] R. Kumar, M. K. Yakabu, et R. D. Anandjiwala, « Effect of montmorillonite clay on flax fabric reinforced poly lactic acid composites with amphiphilic additives », *Compos. Part Appl. Sci. Manuf.*, vol. 41, n° 11, p. 1620-1627, nov. 2010.
- [122] R. L. Reddy, V. S. Reddy, et G. A. Gupta, « Study of bio-plastics as green and sustainable alternative to plastics », *Int. J. Emerg. Technol. Adv. Eng.*, vol. 3, n° 5, p. 76-81, 2013.
- [123] M. Baiardo *et al.*, « Thermal and mechanical properties of plasticized poly (L-lactic acid) », *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 90, n° 7, p. 1731-1738, 2003.
- [124] C. D. Putnam, M. Hammel, G. L. Hura, et J. A. Tainer, « X-ray solution scattering (SAXS) combined with crystallography and computation: defining accurate macromolecular structures, conformations and assemblies in solution », *Q. Rev. Biophys.*, vol. 40, n° 03, p. 191-285, 2007.
- [125] A. Espert, F. Vilaplana, et S. Karlsson, « Comparison of water absorption in natural cellulosic fibres from wood and one-year crops in polypropylene composites and its influence on their mechanical properties », *Compos. Part Appl. Sci. Manuf.*, vol. 35, n° 11, p. 1267-1276, nov. 2004.
- [126] A. G. Kikhney et D. I. Svergun, « A practical guide to small angle X-ray scattering (SAXS) of flexible and intrinsically disordered proteins », *FEBS Lett.*, vol. 589, n° 19, Part A, p. 2570-2577, sept. 2015.
- [127] M. Nyman et L. Fullmer, « SMALL ANGLE X-RAY SCATTERING OF GROUP VPOLYOXOMETALATES », *Trends Polyoxometalates Res.*, p. 151, 2015.
- [128] A. S. Herrmann, J. Nickel, et U. Riedel, « Construction materials based upon biologically renewable resources—from components to finished parts », *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 59, n° 1-3, p. 251-261, 1998.
- [129] C. L. Wu, M. Q. Zhang, M. Z. Rong, et K. Friedrich, « Tensile performance improvement of low nanoparticles filled-polypropylene composites », *Compos. Sci. Technol.*, vol. 62, n° 10-11, p. 1327-1340, août 2002.
- [130] J. Markarian, « Biopolymers present new market opportunities for additives in packaging », *Plast. Addit. Compd.*, vol. 10, n° 3, p. 22-25, 2008.
- [131] C. J. Moore, « Synthetic polymers in the marine environment: A rapidly increasing, long-term threat », *Environ. Res.*, vol. 108, n° 2, p. 131-139, oct. 2008.
- [132] A. Cózar *et al.*, « Plastic debris in the open ocean », *Proc. Natl. Acad. Sci.*, vol. 111, n° 28, p. 10239-10244, juill. 2014.
- [133] H. Hirai *et al.*, « Organic micropollutants in marine plastics debris from the open ocean and remote and urban beaches », *Mar. Pollut. Bull.*, vol. 62, n° 8, p. 1683-1692, août 2011.
- [134] E. L. Teuten *et al.*, « Transport and release of chemicals from plastics to the environment and to wildlife », *Philos. Trans. R. Soc. B Biol. Sci.*, vol. 364, n° 1526, p. 2027-2045, juill. 2009.

- [135] D. J. Sawyer, « Bioprocessing—no longer a field of dreams », *Macromol. Symp.*, vol. 201, p. 271–282, 2003.
- [136] Y. Ikada et H. Tsuji, « Biodegradable polyesters for medical and ecological applications », *Macromol. Rapid Commun.*, vol. 21, n° 3, p. 117–132, 2000.
- [137] Y. Lemmouchi, M. Murariu, A. M. Dos Santos, A. J. Amass, E. Schacht, et P. Dubois, « Plasticization of poly (lactide) with blends of tributyl citrate and low molecular weight poly (d, l-lactide)-b-poly (ethylene glycol) copolymers », *Eur. Polym. J.*, vol. 45, n° 10, p. 2839–2848, 2009.
- [138] C. J. G. Plummer, A. Goldberg, et A. Ghanem, « Micromechanisms of slow crack growth in polyethylene under constant tensile loading », *Polymer*, vol. 42, n° 23, p. 9551–9564, nov. 2001.
- [139] H. Bai *et al.*, « Tailoring Impact Toughness of Poly(l-lactide)/Poly(ε-caprolactone) (PLLA/PCL) Blends by Controlling Crystallization of PLLA Matrix », *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 4, n° 2, p. 897–905, févr. 2012.
- [140] A. Södergård et J. H. Näsman, « Stabilization of poly (L-lactide) in the melt », *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 46, n° 1, p. 25–30, 1994.
- [141] M. Cocca, M. L. Di Lorenzo, M. Malinconico, et V. Frezza, « Influence of crystal polymorphism on mechanical and barrier properties of poly (l-lactic acid) », *Eur. Polym. J.*, vol. 47, n° 5, p. 1073–1080, 2011.
- [142] T. Kawai *et al.*, « Crystallization and melting behavior of poly (L-lactic acid) », *Macromolecules*, vol. 40, n° 26, p. 9463–9469, 2007.
- [143] H. Li et M. A. Huneault, « Effect of nucleation and plasticization on the crystallization of poly (lactic acid) », *Polymer*, vol. 48, n° 23, p. 6855–6866, 2007.
- [144] G. Liu, X. Zhang, et D. Wang, « Tailoring Crystallization: Towards High-Performance Poly (lactic acid) », *Adv. Mater.*, vol. 26, n° 40, p. 6905–6911, 2014.
- [145] V. Krikorian et D. J. Pochan, « Crystallization behavior of poly (L-lactic acid) nanocomposites: nucleation and growth probed by infrared spectroscopy », *Macromolecules*, vol. 38, n° 15, p. 6520–6527, 2005.
- [146] Y. Li, Y. Wang, L. Liu, L. Han, F. Xiang, et Z. Zhou, « Crystallization improvement of poly (L-lactide) induced by functionalized multiwalled carbon nanotubes », *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, vol. 47, n° 3, p. 326–339, 2009.
- [147] A. Pei, Q. Zhou, et L. A. Berglund, « Functionalized cellulose nanocrystals as biobased nucleation agents in poly (l-lactide)(PLLA)—Crystallization and mechanical property effects », *Compos. Sci. Technol.*, vol. 70, n° 5, p. 815–821, 2010.
- [148] H. Tsuji, H. Takai, N. Fukuda, et H. Takikawa, « Non-Isothermal Crystallization Behavior of Poly (L-lactic acid) in the Presence of Various Additives », *Macromol. Mater. Eng.*, vol. 291, n° 4, p. 325–335, 2006.
- [149] Z. Liu, S. Z. Erhan, D. E. Akin, et F. E. Barton, « “Green” composites from renewable resources: preparation of epoxidized soybean oil and flax fiber composites », *J. Agric. Food Chem.*, vol. 54, n° 6, p. 2134–2137, 2006.
- [150] A. Dufresne, « Nanocellulose: a new ageless bionanomaterial », *Mater. Today*, vol. 16, n° 6, p. 220–227, 2013.
- [151] E. Nassiopoulou et J. Njuguna, « Thermo-mechanical performance of poly (lactic acid)/flax fibre-reinforced biocomposites », *Mater. Des.*, vol. 66, p. 473–485, 2015.

- [152] D. Plackett, T. L. Andersen, W. B. Pedersen, et L. Nielsen, « Biodegradable composites based on L-poly(lactide) and jute fibres », *Compos. Sci. Technol.*, vol. 63, n° 9, p. 1287–1296, 2003.
- [153] M. S. Huda, L. T. Drzal, M. Misra, et A. K. Mohanty, « Wood-fiber-reinforced poly (lactic acid) composites: evaluation of the physicomechanical and morphological properties », *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 102, n° 5, p. 4856–4869, 2006.
- [154] E. Petinakis, L. Yu, G. Edward, K. Dean, H. Liu, et A. D. Scully, « Effect of matrix–particle interfacial adhesion on the mechanical properties of poly (lactic acid)/wood-flour micro-composites », *J. Polym. Environ.*, vol. 17, n° 2, p. 83–94, 2009.
- [155] A. Bourmaud, J. Riviere, A. Le Duigou, G. Raj, et C. Baley, « Investigations of the use of a mussel-inspired compatibilizer to improve the matrix-fiber adhesion of a biocomposite », *Polym. Test.*, vol. 28, n° 6, p. 668–672, 2009.
- [156] A. Bourmaud et S. Pimbert, « Investigations on mechanical properties of poly (propylene) and poly (lactic acid) reinforced by miscanthus fibers », *Compos. Part Appl. Sci. Manuf.*, vol. 39, n° 9, p. 1444–1454, 2008.
- [157] E. Heuser, W. Shockley, A. Adams, et E. A. Grunwald, « Acetylation of cellulose in phosphoric acid solution », *Ind. Eng. Chem.*, vol. 40, n° 8, p. 1500–1506, 1948.
- [158] G. Cantero, A. Arbelaiz, R. Llano-Ponte, et I. Mondragon, « Effects of fibre treatment on wettability and mechanical behaviour of flax/polypropylene composites », *Compos. Sci. Technol.*, vol. 63, n° 9, p. 1247–1254, 2003.
- [159] Y.-B. Luo, W.-D. Li, X.-L. Wang, D.-Y. Xu, et Y.-Z. Wang, « Preparation and properties of nanocomposites based on poly (lactic acid) and functionalized TiO₂ », *Acta Mater.*, vol. 57, n° 11, p. 3182–3191, 2009.
- [160] L. Ojamäe, C. Aulin, H. Pedersen, et P.-O. Käll, « IR and quantum-chemical studies of carboxylic acid and glycine adsorption on rutile TiO₂ nanoparticles », *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 296, n° 1, p. 71–78, avr. 2006.
- [161] T. Qiu et M. A. Barteau, « STM study of glycine on TiO₂ (110) single crystal surfaces », *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 303, n° 1, p. 229–235, 2006.
- [162] A. F. Cotton, G. Wilkinson, M. Bochmann, et C. A. Murillo, *Advanced inorganic chemistry*. Wiley, 1999.
- [163] C. Schütz *et al.*, « Hard and transparent films formed by nanocellulose–TiO₂ nanoparticle hybrids », *PLoS One*, vol. 7, n° 10, p. 45828:1–8, 2012.
- [164] A. Le Duigou, P. Davies, et C. Baley, « Interfacial bonding of flax fibre/poly (l-lactide) bio-composites », *Compos. Sci. Technol.*, vol. 70, n° 2, p. 231–239, 2010.
- [165] M. S. Huda, A. K. Mohanty, L. T. Drzal, E. Schut, et M. Misra, « “Green” composites from recycled cellulose and poly(lactic acid): Physico-mechanical and morphological properties evaluation », *J. Mater. Sci.*, vol. 40, n° 16, p. 4221–4229, août 2005.
- [166] F. De Santis, R. Pantani, et G. Titomanlio, « Nucleation and crystallization kinetics of poly(lactic acid) », *Thermochim. Acta*, vol. 522, n° 1, p. 128–134, août 2011.
- [167] Y.-B. Luo, X.-L. Wang, D.-Y. Xu, et Y.-Z. Wang, « Preparation and characterization of poly(lactic acid)-grafted TiO₂ nanoparticles with improved dispersions », *Appl. Surf. Sci.*, vol. 255, n° 15, p. 6795–6801, mai 2009.

- [168] J. Gassan, I. Mildner, et A. K. Bledzki, « Transcrystallization of polypropylene on different modified jute fibers », *Compos. Interfaces*, vol. 8, n° 6, p. 443-452, janv. 2001.
- [169] C. Frascini, R. Plesu, J.-R. Sarasua, et R. E. Prud'homme, « Cracking in polylactide spherulites », *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, vol. 43, n° 22, p. 3308-3315, nov. 2005.
- [170] Xiao H. W., Li P, Ren X, Jiang T, et Yeh J-T, « Isothermal crystallization kinetics and crystal structure of poly(lactic acid): Effect of triphenyl phosphate and talc », *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 118, n° 6, p. 3558-3569, sept. 2010.
- [171] H. Tsuji et Y. Ikada, « Properties and morphologies of poly(l-lactide): 1. Annealing condition effects on properties and morphologies of poly(l-lactide) », *Polymer*, vol. 36, n° 14, p. 2709-2716, janv. 1995.
- [172] G. Stoclet, R. Seguela, J. M. Lefebvre, S. Elkoun, et C. Vanmansart, « Strain-Induced Molecular Ordering in Polylactide upon Uniaxial Stretching », *Macromolecules*, vol. 43, n° 3, p. 1488-1498, févr. 2010.
- [173] J. Mulligan et M. Cakmak, « Nonlinear Mechanooptical Behavior of Uniaxially Stretched Poly(lactic acid): Dynamic Phase Behavior », *Macromolecules*, vol. 38, n° 6, p. 2333-2344, mars 2005.
- [174] V. Nagarajan, A. K. Mohanty, et M. Misra, « Perspective on Polylactic Acid (PLA) based Sustainable Materials for Durable Applications: Focus on Toughness and Heat Resistance », *ACS Sustain. Chem. Eng.*, vol. 4, n° 6, p. 2899-2916, juin 2016.
- [175] S.-D. Park, M. Todo, et K. Arakawa, « Effects of isothermal crystallization on fracture toughness and crack growth behavior of poly (lactic acid) », *J. Mater. Sci.*, vol. 40, n° 4, p. 1055-1058, févr. 2005.
- [176] V. Siracusa, P. Rocculi, S. Romani, et M. D. Rosa, « Biodegradable polymers for food packaging: a review », *Trends Food Sci. Technol.*, vol. 19, n° 12, p. 634-643, déc. 2008.
- [177] C. Oehr, « Plasma surface modification of polymers for biomedical use », *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. At.*, vol. 208, p. 40-47, août 2003.
- [178] T. Ke et X. Sun, « Physical properties of poly (lactic acid) and starch composites with various blending ratios », *Cereal Chem.*, vol. 77, n° 6, p. 761-768, 2000.
- [179] K. Madhavan Nampoothiri, N. R. Nair, et R. P. John, « An overview of the recent developments in polylactide (PLA) research », *Bioresour. Technol.*, vol. 101, n° 22, p. 8493-8501, nov. 2010.
- [180] M. S. Huda, L. T. Drzal, A. K. Mohanty, et M. Misra, « Effect of fiber surface-treatments on the properties of laminated biocomposites from poly (lactic acid)(PLA) and kenaf fibers », *Compos. Sci. Technol.*, vol. 68, n° 2, p. 424-432, 2008.
- [181] S. Ochi, « Mechanical properties of kenaf fibers and kenaf/PLA composites », *Mech. Mater.*, vol. 40, n° 4-5, p. 446-452, 2008.
- [182] S. V. Joshi, L. T. Drzal, A. K. Mohanty, et S. Arora, « Are natural fiber composites environmentally superior to glass fiber reinforced composites? », *Compos. Part Appl. Sci. Manuf.*, vol. 35, n° 3, p. 371-376, mars 2004.
- [183] A. Kulma et al., « Biotechnology of fibrous flax in Europe and China », *Ind. Crops Prod.*, vol. 68, p. 50-59, juin 2015.

- [184] B. Fathi, M. Foruzanmehr, S. Elkoun, et M. Robert, « Novel approach for silane treatment of flax fiber to improve the interfacial adhesion in flax/bio epoxy composites », *J. Compos. Mater.*, p. 0021998318824643, 2019.
- [185] J. F. Kadla, S. Kubo, R. A. Venditti, et R. D. Gilbert, « Novel hollow core fibers prepared from lignin polypropylene blends », *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 85, n° 6, p. 1353-1355, 2002.
- [186] M. A. S. Anwer, H. E. Naguib, A. Celzard, et V. Fierro, « Comparison of the thermal, dynamic mechanical and morphological properties of PLA-Lignin & PLA-Tannin particulate green composites », *Compos. Part B Eng.*, vol. 82, p. 92-99, déc. 2015.
- [187] H. D. Rozman, K. W. Tan, R. N. Kumar, A. Abubakar, Z. A. Mohd. Ishak, et H. Ismail, « The effect of lignin as a compatibilizer on the physical properties of coconut fiber-polypropylene composites », *Eur. Polym. J.*, vol. 36, n° 7, p. 1483-1494, juill. 2000.
- [188] J. Gierer, « Chemical aspects of kraft pulping », *Wood Sci. Technol.*, vol. 14, n° 4, p. 241-266, déc. 1980.
- [189] W. Thielemans et R. P. Wool, « Kraft lignin as fiber treatment for natural fiber-reinforced composites », *Polym. Compos.*, vol. 26, n° 5, p. 695-705, 2005.
- [190] T. E. Kraus, R. A. Dahlgren, et R. J. Zasoski, « Tannins in nutrient dynamics of forest ecosystems-a review », *Plant Soil*, vol. 256, n° 1, p. 41-66, 2003.
- [191] K. H. Prabhu, M. D. Teli, et N. G. Waghmare, « Eco-friendly dyeing using natural mordant extracted from *Emblica officinalis* G. Fruit on cotton and silk fabrics with antibacterial activity », *Fibers Polym.*, vol. 12, n° 6, p. 753, sept. 2011.
- [192] A. A. Bele, V. M. Jadhav, et V. J. Kadam, « Potential of tannins: A review », *Asian J. Plant Sci.*, vol. 9, n° 4, p. 209, 2010.
- [193] E. Melro, L. Alves, F. E. Antunes, et B. Medronho, « A brief overview on lignin dissolution », *J. Mol. Liq.*, vol. 265, p. 578-584, sept. 2018.
- [194] J. Wildschut, A. T. Smit, J. H. Reith, et W. J. J. Huijgen, « Ethanol-based organosolv fractionation of wheat straw for the production of lignin and enzymatically digestible cellulose », *Bioresour. Technol.*, vol. 135, p. 58-66, mai 2013.
- [195] C. G. Boeriu, F. I. Fițigău, R. J. A. Gosselink, A. E. Frissen, J. Stoutjesdijk, et F. Peter, « Fractionation of five technical lignins by selective extraction in green solvents and characterisation of isolated fractions », *Ind. Crops Prod.*, vol. 62, p. 481-490, déc. 2014.
- [196] I. F. Fițigău, F. Peter, et C. G. Boeriu, « Structural analysis of lignins from different sources », *Int. J. Chem. Mol. Nucl. Mater. Metall. Eng.*, vol. 7, n° 4, p. 167-172, 2013.
- [197] A. Granata et D. S. Argyropoulos, « 2-Chloro-4, 4, 5, 5-tetramethyl-1, 3, 2-dioxaphospholane, a reagent for the accurate determination of the uncondensed and condensed phenolic moieties in lignins », *J. Agric. Food Chem.*, vol. 43, n° 6, p. 1538-1544, 1995.
- [198] A. Diop, H. Awada, R. Zerrouki, C. Daneault, et D. Montplaisir, « Tosylation and characterization of lignin in water », *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 53, n° 43, p. 16771-16776, 2014.
- [199] C. A. Cateto, M. F. Barreiro, A. E. Rodrigues, M. C. Brochier-Salon, W. Thielemans, et M. N. Belgacem, « Lignins as macromonomers for polyurethane

- synthesis: A comparative study on hydroxyl group determination », *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 109, n° 5, p. 3008–3017, 2008.
- [200] F. Melone, R. Saladino, H. Lange, et C. Crestini, « Tannin structural elucidation and quantitative ³¹P NMR analysis. 2. Hydrolyzable tannins and proanthocyanidins », *J. Agric. Food Chem.*, vol. 61, n° 39, p. 9316–9324, 2013.
- [201] Ł. Klapiszewski, T. J. Szalaty, B. Kurc, M. Stanis, A. Skrzypczak, et T. Jesionowski, « Functional Hybrid Materials Based on Manganese Dioxide and Lignin Activated by Ionic Liquids and Their Application in the Production of Lithium Ion Batteries », *Int. J. Mol. Sci.*, vol. 18, n° 7, p. 1509, 2017.
- [202] F. dos Santos Grasel, M. F. Ferrão, et C. R. Wolf, « Development of methodology for identification the nature of the polyphenolic extracts by FTIR associated with multivariate analysis », *Spectrochim. Acta. A. Mol. Biomol. Spectrosc.*, vol. 153, p. 94–101, janv. 2016.
- [203] H.-T. Chen, M. Funaoka, et Y.-Z. Lai, « Attempts to understand the nature of phenolic and etherified components of wood lignin », *Wood Sci. Technol.*, vol. 31, n° 6, p. 433–440, déc. 1997.
- [204] B. C. Ahvazi, G. Pageau, et D. S. Argyropoulos, « On the formation of diphenylmethane structures in lignin under kraft, EMCC®, and soda pulping conditions », *Can. J. Chem.*, vol. 76, n° 5, p. 506–512, 1998.
- [205] J.-K. Kim et Y.-W. Mai, *Engineered interfaces in fiber reinforced composites*. Elsevier, 1998.
- [206] B. Maruyama, « 3.27 - Continuously Reinforced MMCs », in *Comprehensive Composite Materials*, A. Kelly et C. Zweben, Éd. Oxford: Pergamon, 2000, p. 717–739.
- [207] K. Xiao, Q. Guo, Z. Liu, S. Zhao, et Y. Zhao, « Influence of fiber coating thickness on microstructure and mechanical properties of carbon fiber-reinforced zirconium diboride based composites », *Ceram. Int.*, vol. 40, n° 1, Part B, p. 1539–1544, janv. 2014.
- [208] A. Vazquez, M. Ambrustolo, S. M. Moschiar, M. M. Reboredo, et J. F. Gérard, « Interphase modification in unidirectional glass-fiber epoxy composites », *Compos. Sci. Technol.*, vol. 58, n° 3, p. 549–558, mars 1998.
- [209] A. Pizzi, *Advanced Wood Adhesives Technology*. CRC Press, 1994.
- [210] A. Pizzi, N. Meikleham, B. Dombo, et W. Roll, « Autocondensation-based, zero-emission, tannin adhesives for particleboard », *Holz Als Roh- Werkst.*, vol. 53, n° 3, p. 201–204, juin 1995.
- [211] A. Pizzi, « Wood products and green chemistry », *Ann. For. Sci.*, vol. 73, n° 1, p. 185–203, mars 2016.
- [212] L. M. L. Nollet et J. A. Gutierrez-Urbe, *Phenolic Compounds in Food: Characterization and Analysis*. CRC Press, 2018.
- [213] C. S. McSweeney, B. Palmer, D. M. McNeill, et D. O. Krause, « Microbial interactions with tannins: nutritional consequences for ruminants », *Anim. Feed Sci. Technol.*, vol. 91, n° 1, p. 83–93, mai 2001.
- [214] K. Sawamura, Y. Tobimatsu, H. Kamitakahara, et T. Takano, « Lignin Functionalization through Chemical Demethylation: Preparation and Tannin-Like Properties of Demethylated Guaiacyl-Type Synthetic Lignins », *ACS Sustain. Chem. Eng.*, vol. 5, n° 6, p. 5424–5431, juin 2017.
- [215] B. Lochab, S. Shukla, et I. K. Varma, « Naturally occurring phenolic sources: monomers and polymers », *RSC Adv.*, vol. 4, n° 42, p. 21712–21752, 2014.